

MICHELLE SOSTAG MERUVIA

Intercalação Eletroquímica de Cátions Hidratados
Derivados de Aminas em $2H-NbS_2$, Acompanhada
“in-situ” por Difratometria de Raios-X.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2000

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**


**ATA DE EXAME DE DEFESA DE TESE DE MESTRADO
MICHELLE SOSTAG MERUVIA**

**TÍTULO DA TESE: “INTERCALAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CÁTIONS HIDRATADOS
DERIVADOS DE AMINAS, ACOMPANHADA “IN-SITU” POR DIFRATOMETRIA DE
RAIOS-X”**

Em sessão pública, iniciada às deseseis horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto de sua dissertação sob o título acima, e posterior arguição por esta banca examinadora, esta decidiu atribuir ao candidato conceito global A.

Curitiba, 24 de fevereiro de 2000.

Banca Examinadora:


Prof. FERNANDO WYPYCH
(Orientador/Presidente)


Prof. IRINEU MAZZARO


Prof. ADLEY FORTI RUBIRA
(UEM)

AGRADECIMENTOS

☛ Ao Prof. Dr. Dante H. Mosca, do DF-UFPR, pela compreensão e pela permissão de uso do potenciostato;

☛ ao GORXI do DF-UFPR, pela cessão do espaço e dos equipamentos, especialmente ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro, e ao técnico Elias;

☛ ao Prof. Dr. Ney Mattoso do DF-UFPR e ao centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens de microscopia;

☛ aos técnicos, Ilton e Douglas, do Lab. Mecânica do DF-UFPR, por serviços prestados;

☛ à Prof. Dr. Maria A. Biason Gomes do DQ-UFPR, e ao Prof. Dr. Sílvio C. Moysés do DF-UFPR;

☛ aos sempre amigos Juliana e Marlus, pela amizade incondicional e etc.;

☛ ao Mestre Renê C. da Silva (Renezinho) pela amizade e companheirismo, e a todos os amigos e colegas presentes no desenvolvimento deste trabalho;

☛ ao Fernando pela orientação;

☛ ao Ivo e à Raissa.

ÍNDICE

1 Introdução	1
2 Técnicas e Procedimentos Experimentais	17
2.1 Fundamentos de Eletroquímica	17
2.2 Voltametria Cíclica	19
2.3 Difração de Raios-X	21
2.4 Célula Eletroquímica	24
2.5 Preparação do Eletrodo de Trabalho	25
3 Resultados	27
3.1 Intercalação de Cátions Metilamínio	27
3.2 Intercalação de Cátions Propilamínio	31
3.3 Intercalação de Cátions Hexilamínio	34
4 Discussão	38
4.1 Intercalação de Cátions Metilamínio	38
4.2 Intercalação de Cátions Propilamínio	40
4.3 Intercalação de Cátions Hexilamínio	42
5 Conclusão	47
6 Referências Bibliográficas	49

RESUMO

Os compostos de intercalação tem sido estudados exhaustivamente não só por suas propriedades anisotrópicas, mas também pela possibilidade de aplicação em várias áreas, como baterias, sensores, células solares, sistemas eletrocromicos ou condutores. Apesar disso, poucos são os relatos relacionados à investigação estrutural desses compostos.

Neste trabalho são apresentados os resultados da investigação estrutural da matriz hospedeira $2H-NbS_2$, intercalada eletroquimicamente com cátions hidratados derivados de aminas, sendo eles os cátions metilamínio, propilamínio e hexilamínio. Para este fim, foi necessário construir uma célula eletroquímica que pudesse ser usada simultaneamente para a difratometria de raios-x.

A técnica utilizada para a intercalação foi a voltametria cíclica, a análise estrutural foi realizada utilizando-se difração de raios-x e difração de elétrons, e a morfologia analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Os resultados obtidos para a intercalação de cátions metilamínio e propilamínio, indicam que, após a intercalação, os mesmos se encontram em monocamada, posicionados paralelamente ao plano basal do cristal, situação que permanece mesmo após o processo de desintercalação. Também como decorrência da intercalação, foi observada a formação de superestruturas, que podem ser identificadas como sendo do tipo $2a \times 2a$ quando o cátion intercalado é o metilamínio, e do tipo $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$, quando a cátion intercalado é o propilamínio.

Para o composto formado pela intercalação de cátions hexilamínio, os resultados indicam que no final do processo os cátions se encontram sobrepostos, dois a dois, com o comprimento da cadeia inclinada, formando um ângulo de $\sim 64^\circ$ ao plano do cristal, formando uma dupla camada. Esta fase é alcançada depois de passar pelo estágio onde os cátions se encontram posicionados paralelamente ao plano basal do cristal, em monocamada. Nesta fase também é observada a formação de uma superestrutura, do tipo $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$ decorrente do ordenamento dos cátions nas lacunas de van der Waals. Depois da desintercalação, verifica-se que houve um reordenamento, e que os cátions que ocupam os espaços interlamelares, estão posicionados paralelamente às lamelas do cristal, em monocamada.

1 INTRODUÇÃO

O termo intercalação é usado quando se refere ao processo de inserção idealmente reversível de átomos, íons ou moléculas, dentro de uma rede cristalina hospedeira, ou matriz, através de processos químicos, físicos ou eletroquímicos, sem que isto altere as características estruturais da lamela [1]. Tais redes cristalinas hospedeiras, levando-se em conta sua estrutura, são classificadas de acordo com sua dimensionalidade, que de forma esquemática estão representadas na fig. 1.1.

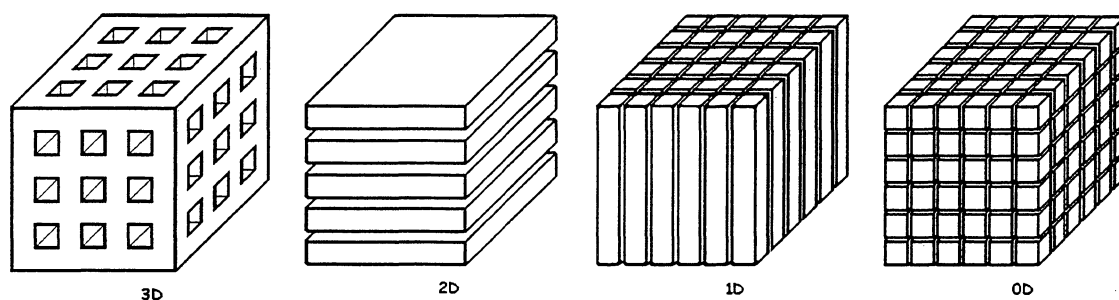


Fig.1.1. Representação esquemática das redes cristalinas hospedeiras segundo sua dimensionalidade.

As matrizes tridimensionais, das quais as zeólitas, representadas na fig. 1.2 (a), fazem parte, são caracterizadas por estruturas abertas, ou seja, que possuem em seu interior canais ou cavidades, interconectados ou não, causados pela disposição dos blocos formadores. Nesses canais pode-se incorporar uma gama de espécies, orgânicas e inorgânicas, observando-se apenas as restrições impostas pelo diâmetro dos canais [2].

A matriz bidimensional, ou lamelar, que tem no grafite seu maior exemplo, fig. 1.2(b), é caracterizada por uma estrutura formada por lamelas, dispostas umas sobre as outras e separadas por forças de van der Waals. Nas lamelas, os átomos estão ligados covalentemente. Nesse tipo de estrutura os espaços passíveis de acomodar espécies hóspedes se encontram entre as lamelas, e, ao contrário da matriz tridimensional, respeitando as velocidades difusionais, não há restrições, como tamanho e geometria, às espécies a serem intercaladas [3].

As matrizes unidimensionais são estruturas em forma de cadeias que possuem

ligações, iônicas ou covalentes, ao longo de uma direção. As cadeias unidimensionais são separadas por “canais” de van der Waals e, da mesma maneira que as estruturas bidimensionais, são capazes de acomodar espécies hóspedes de qualquer tamanho e geometria nos seus canais. Possuem um alto grau de flexibilidade estrutural, mas geralmente tem baixa estabilidade e são muito mais susceptíveis a defeitos de rede e desordens. Baseado nesse fato, poucos estudos tem sido reportados na literatura sobre esse tipo de material [4]. Um exemplo representativo do grupo está no Mo_3Se_6 , fig. 1.2 (c), cuja estrutura consiste de longas cadeias formadas por unidades de base que se repetem ao longo do eixo “c” [5].

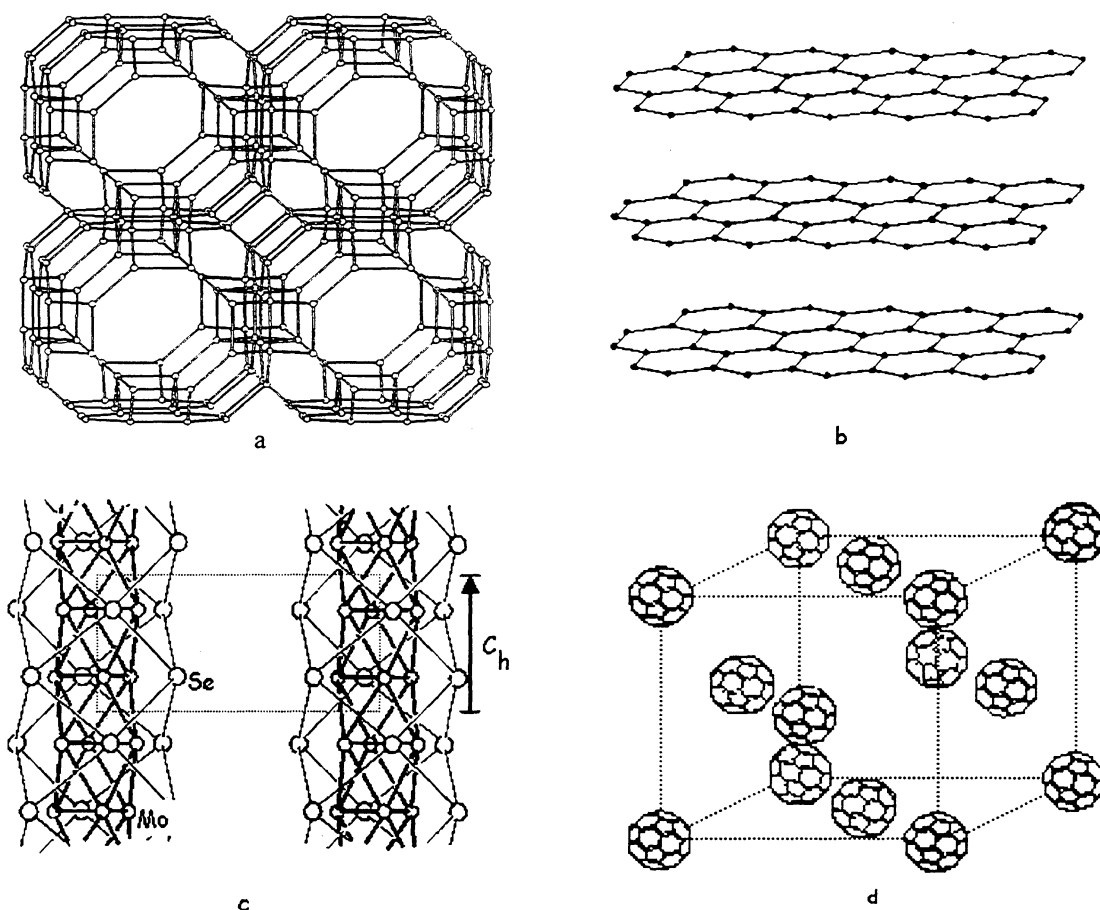


Fig. 1.2. Exemplos de matrizes hospedeiras. (a) Zeólita (tridimensional); (b) grafite (bidimensional); (c) Mo_3Se_6 (unidimensional); fulereno C_{60} (zero-dimensional).

As matrizes de dimensão zero, ou matrizes moleculares, são sólidos formados a partir de unidades moleculares que estão ligadas entre si por forças de van der Waals. Neste

caso, a disposição dessas unidades moleculares gera uma espécie de “rede” disponível para a intercalação. Há que se ressaltar, porém, que as espécies a serem intercaladas devem possuir raio iônico pequeno, como H^+ e Li^+ , para que não haja perturbações na estrutura [6]. Como exemplo deste tipo de estrutura, podemos citar o fulereno sólido C_{60} , fig. 1.2(d), que pode intercalar dentro da “rede molecular” metais alcalinos (A), desde Li até Cs, com formação de fases binárias A_nC_{60} que, a baixas temperaturas, são supercondutoras [7].

As matrizes lamelares podem também, em termos de suas propriedades eletrônicas, ser classificadas como isolantes, semicondutoras ou condutoras. Os sistemas isolantes podem ser tanto neutros quanto ter carga, positiva ou negativa, a qual não está sujeita a modificações através da simples intercalação. Já os sistemas semicondutores e condutores são caracterizados por sólidos que possuem a habilidade de sofrer reações redox topotáticas por transferência reversível de elétrons ou íons, isto é, o excesso de carga da matriz pode ser modificada por reações de intercalação [8].

Dos sistemas acima descritos, os mais estudados são os bidimensionais, por sua alta estabilidade estrutural. A natureza das ligações nesse tipo de material permite não apenas o deslizamento das lamelas umas sobre as outras, como também a introdução de íons e moléculas com formas e tamanhos diversos nas lacunas de van der Waals, sem que isso destrua o cristal. As matrizes bidimensionais, como consequência da intercalação, são capazes de sofrer expansões de até 60\AA na direção do eixo “c” [3], sem que as características estruturais das lamelas sejam afetadas, a não ser por pequenas distorções da ordem de $0,01\text{-}0,1\text{\AA}$ [9]. São também sistemas que despertam um forte interesse por suas características anisotrópicas e pela possibilidade de modificação nas suas propriedades químicas e físicas através do processo de intercalação [7].

Com respeito à aplicação, eles possuem potencial como materiais condutores, sistemas eletrocromicos, catalisadores, lubrificantes e sensores de gás, químicos ou eletroquímicos [7]. Alguns sólidos lamelares já tem aplicação prática, como o MoS_2 , WS_2 e NbS_2 , que são usados como catalisadores de hidrotratamento na indústria petrolífera na remoção de enxofre e nitrogênio do óleo “cru” [9]. Também já são usados como fotocélulas eletroquímicas. No entanto, é seu uso como cátodos de baterias que tem concentrado mais esforços. Alguns já estão no mercado desde meados dos anos setenta, como MnO_2 , MoS_2 e TiS_2 [10].

Exemplos desses materiais são, além do já citado grafite, mica, dicalcogenetos de metais de transição (MoS_2 , WS_2), calcogenetos de gálio (GaSe , GaTe), di-haletos dos grupos IIA, IIB e IVA (CaI_2 , CdI_2 , PbI_2), di-haletos e tri-haletos de metais de transição (FeCl_2 , CrBr_3), hidróxidos divalentes e trivalentes ($\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$) [11] e óxidos (MoO_3 , NiO_2 , V_2O_5 , CoO_2) [7].

Os dicalcogenetos de metais de transição tem fórmula geral MX_2 , onde M=metal de transição das séries IV, V e VIB, e X=calcogênio (S, Se, Te). Nesses compostos, cada lamela é formada por três planos atômicos, sendo os planos externos ocupados por átomos de calcogênios e o plano central por átomos metálicos, compondo, assim, uma estrutura conhecida na literatura como “sanduíche”, nome dado devido ao arranjo dos átomos do sistema, X-M-X, nas lamelas. Os íons metálicos são encontrados tanto em sítios de geometria trigonal prismática, fig.1.3(a), como de geometria octaédrica, fig.1.3b. Os metais de transição do grupo IVB ocupam sítios octaédricos, os do grupo VIB, sítios trigonais prismáticos, enquanto o nióbio e o tântalo, pertencentes ao grupo VB, são encontrados em ambas as posições. Às vezes, também são encontrados casos em que um mesmo cristal é formado por lamelas alternadas com coordenação trigonal prismática e octaédrica [12].

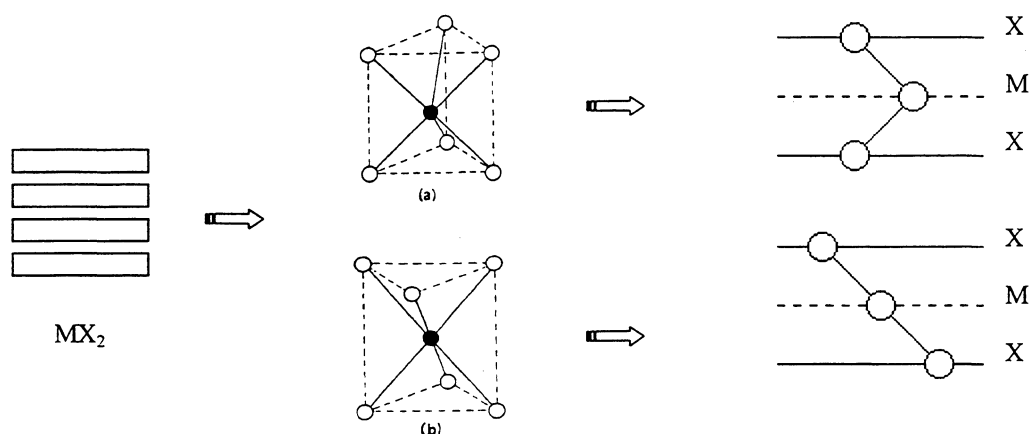


Fig. 1.3. Constituintes básicos da estrutura lamelar, MX_2 , com coordenação (a) trigonal prismática e, (b) octaédrica, onde X = calcogênio (S, Se, Te) e M = metal de transição das séries IV, V e VIB.

Essa habilidade do átomo metálico, associada às várias seqüências possíveis de empilhamento das lamelas, confere a esses materiais a capacidade de formar uma grande variedade de polimorfos e politipos. Apesar de na literatura encontrar-se o emprego de

ambos os termos para descrever o mesmo fenômeno, sabe-se que fisicamente eles são diferentes. Uma substância é dita polimórfica quando pode existir em duas ou mais formas com diferentes estruturas cristalinas. Esse fenômeno pode ser entendido, pelo menos qualitativamente, com base na termodinâmica, pois os fatores físicos mais comumente envolvidos nas transições polimórficas são a temperatura e a pressão, acompanhadas por mudanças descontínuas no volume e na absorção de calor latente [13]. Um exemplo é o sulfeto de zinco, que na fase alfa é hexagonal (α -ZnS; wurtzita) e na fase beta é cúbica (β -ZnS; esfarelita), que como outras diferentes formas podem ser estáveis ou metaestáveis podendo uma forma converter-se na outra dependendo da temperatura. Também não são sempre obtidos por um processo direto de cristalização, sendo, em muitos casos, resultado de transformações de fase que ocorrem no sólido. Já o politipismo, em compostos lamelares, tem origem na capacidade de um sólido cristalizar em mais de uma maneira, a qual tem essencialmente a mesma composição química, mas difere no número e no modo de empilhamento das lamelas na cela unitária. As lamelas nos diferentes politipos são idênticas, sendo a única variação observada a magnitude da cela unitária na direção normal ao plano de empilhamento, que pode variar de poucos a alguns milhares de angstrons. Não há indícios de que fatores físicos governem a formação dos politipos, já que os diferentes politipos de uma substância parecem formar-se sob as mesmas condições de temperatura e pressão, podendo, com frequência ser encontrados coexistindo em um mesmo cristal [13].

Nos dicalcogenetos, apesar de não tão comum, o politipismo é observado principalmente nos grupos V e VIB, e as várias modificações são identificadas pelo número de lamelas necessárias para formar a cela unitária, 1, 2, 3, 4, 6, ou mais, e pela simetria da mesma, denotada por T (trigonal), H (hexagonal), ou R (romboédrica). Se por acaso, estes dois não forem suficientes para identificar o politipo como sendo único, é comum a adição de uma terceira letra a, b, c, etc. para denotar uma sequência de empilhamento descoberta mais recentemente. Como exemplo, pode-se citar o seleneto de tântalo, 2H(a)-TaSe₂ e 2H(b)-TaSe₂, que tem a cela unitária composta por duas lamelas (2) e simetria hexagonal (H). A sequência de empilhamento indicada por 2H(a) significa que esta foi observada antes da sequência 2H(b) [12].

Além dos fenômenos de polimorfismo e politipismo, outro fenômeno estrutural bastante comum é a falha de empilhamento. Por exemplo, a sequência de empilhamento da

estrutura do $2H-NbS_2$, cuja cela unitária contém duas lamelas, pode ser expressa como (AcA) (BcB) (AcA) (BcB), onde A e B são as posições dos átomos de calcogênio e c a posição do átomo metálico. Qualquer desvio da sequência ideal citada acima, como (AcA) (BcB) (BcB) (AcA), representa uma falha de empilhamento. As falhas são, basicamente, consequência da fraca interação existente entre as lamelas, que podem deslizar umas sobre as outras. Portanto, é esperado que as discordâncias causadas pelo deslocamento interplanar estejam limitadas apenas aos planos basais.

As estruturas de bandas eletrônicas da maioria dos compostos lamelares formados por dicalcogenetos já são bem conhecidas, tendo sido derivadas por cálculos ou por medidas das propriedades óticas dos materiais. Estudos de fotoemissão dos dicalcogenetos dos Grupos IV, V e VIB em conjunto com dados de absorção ótica e refletividade, tem fornecido um quadro detalhado e consistente das estruturas de banda para esses materiais, fig. 1.4 [14].

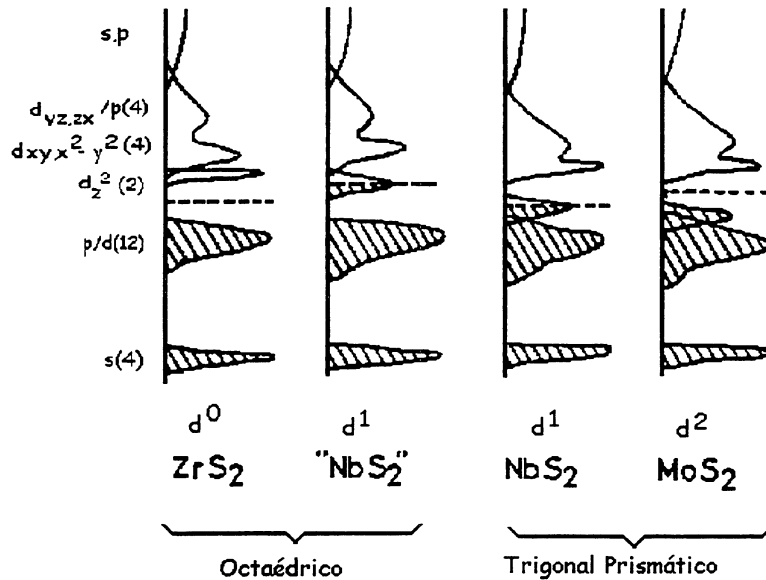


Fig. 1.4 Estruturas de bandas de alguns dicalcogenetos de metais de transição.

Essencialmente, a banda de valência é formada pelos orbitais s e p do calcogeneto, enquanto a banda de condução surge principalmente dos orbitais s e p dos átomos metálicos. A principal banda de valência nas estruturas lamelares MX_2 está completa com

16 elétrons (e.g. ZrS_2), e adições subsequentes de elétrons, como para o NbS_2 , MoS_2 e TcS_2 , vão para as bandas d não-ligadas. Os orbitais d dos metais, divididos pelo campo ligante do calcogênio, formam bandas ligantes (antiligantes) ou não-ligantes e podem, ou não, se sobrepor com as bandas de valência ou condução [14]. Muitos aspectos afetam a formação da banda de condução d :

- (i) as distâncias internucleares, M-M, M-X e X-X;
- (ii) estrutura cristalina;
- (iii) (a) eletronegatividade do ligante;
(b) configuração eletrônica detalhada do átomo metálico.

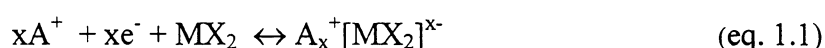
Estes fatores estão, obviamente, interligados [11]. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda d_z^2 , como também a ocupação eletrônica da última, determina o comportamento dos calcogenetos, mais diretamente as suas propriedades elétricas, magnéticas e óticas. Assim, sulfetos e selenetos do Grupo VIB com uma banda d_z^2 (separada da banda de condução por $\sim 1-1,5\text{eV}$) exibem um comportamento diamagnético e semicondutor. Nos compostos do Grupo VB, com uma configuração d^1 do metal, a banda d_z^2 é parcialmente preenchida resultando em um comportamento metálico e supercondutor. Para os compostos do Grupo VIB (sistemas d^0), a banda d_z^2 está vazia, resultando em um comportamento semicondutor diamagnético ou isolante [14].

O fenômeno da intercalação foi descoberto por volta de 600-700 a.C. pelos chineses, quando da produção de porcelana a partir da intercalação de íons de metais alcalinos em minerais, como feldspato e caulim, encontrados na região [3]. O primeiro reporte científico publicado neste assunto, tratava das observações feitas por Schafhäult em 1841 [15] sobre suas tentativas de dissolver grafite em ácido sulfúrico, o que gerou estruturas intercaladas com prótons. Depois disso, apenas em 1926 é que novos estudos sobre compostos de intercalação surgiram, quando K. Fredenhagen e G. Candebach descreveram a captura de vapor de potássio por grafite [15].

O assunto praticamente entrou para o esquecimento novamente, até ressurgir em 1959, quando W. Rüdorff e H. H. Sick publicaram seus estudos que tratavam da formação de compostos de intercalação de metais alcalinos, tendo dicalcogenetos lamelares como matriz hospedeira [16]. O interesse por esta nova classe de materiais cresceu,

principalmente após verificar-se que através da intercalação as propriedades dos materiais podiam ser variadas dependendo da espécie intercalada. Desde então, não só as propriedades elétricas [17], óticas, magnéticas [18], estruturais [19] e mais recentemente mecânicas [20], passaram a ser estudadas sistematicamente, mas também os processos de intercalação em si, a difusão [21] e o transporte [22] iônico e eletrônico, das espécies intercaladas entre as lamelas.

O processo de intercalação pode ser representado pela reação geral abaixo:



Nessa reação, a espécie intercalante, A^+ , reduz as lamelas do calcogeneto, $[MX_2]$, transformando-os em macroânions, $[MX_2]^-$. Os cátions A^+ são, então, inseridos nas lacunas de van der Waals para compensar a carga negativa da lamela, gerada pelo processo de redução, que pode ser químico ou eletroquímico.

As reações de intercalação podem ser conduzidas por vários métodos, sendo os mais importantes descritos a seguir: (i) reação direta, (ii) método eletroquímico, (iii) reações de troca iônica. A reação direta é o método mais antigo e mais usual e tem sido o método padrão para intercalação de metais de transição, como Cu^{2+} [23]. Neste tipo de reação, a matriz do calcogeneto é tratada com hidróxido-aquoso ou soluções salinas do intercalante a temperatura ambiente ou a alta temperatura [14]. Esse método tem como desvantagem principal o fato de levar à formação de regiões de impurezas no cristal [16]. Além disso, dependendo do dicalcogeneto, as concentrações das soluções aquosas de hidróxido são determinantes no processo de intercalação. Soluções diluídas ($<1\text{mol/l}$) são ideais para a intercalação dos dicalcogenetos metálicos do Grupo VB, enquanto que para os do Grupo IVB o efeito é a decomposição química do material e obtenção de compostos instáveis. Reações de intercalação não ocorrem para os dicalcogenetos metálicos do Grupo VIB por esse método [14].

No método eletroquímico, reportado na literatura pela primeira vez em 1974 por G. V. Subba Rao e J. C. Tsang [24], quando da intercalação de íons piridínio e anilínio, os calcogenetos servem como cátodos. Existem, basicamente, duas técnicas. Numa, o ânodo é a fonte de íons a serem intercalados, e na outra os íons são provenientes do eletrólito [16].

No primeiro caso, o qual é mais usado na intercalação de metais, o ânodo é freqüentemente o metal puro, e o eletrólito serve simplesmente para transportar os íons de um eletrodo para outro. No segundo método, os cátions estão dissolvidos no eletrólito e são forçados a entrar no calcogeneto por polarização. Muitos metais alcalinos, hidrogênio, amônia e moléculas orgânicas tem sido intercaladas com sucesso através deste método [25]. Algumas vantagens do método eletroquímico sobre as técnicas convencionais são a simplicidade, o controle fácil da estequiometria, a velocidade de reação à temperatura ambiente e a possibilidade de determinação da transferência de carga por átomo metálico na matriz intercalante, além de permitir estudos termodinâmicos. Como desvantagem está o fato do método não poder ser usado na intercalação de matrizes isolantes ou na intercalação de espécies hóspedes neutras [5].

Nas reações de troca iônica, uma vez que um composto intercalado tenha sido formado, os íons hóspedes são substituídos simplesmente por imersão do composto em uma solução concentrada contendo outro potencial íon hóspede, a temperatura ambiente. Essas reações de troca são possíveis devido a alta mobilidade do cátions entre as lamelas e pelo excesso de íons substituintes, que podem tanto ser cátions metálicos como cátions orgânicos [14]. Esse método pode ser uma estratégia útil na intercalação de cátions hóspedes grandes que não intercalam rapidamente por reação direta [5]. Um grande número de espécies químicas tem sido intercaladas com sucesso nos dicalcogenetos de metais de transição, entre elas os cátions dos metais alcalinos, como Li, Na, K [26], Rb, Cs [27]; Ag [28], In, Cu, Al, Pb; lantanídeos, Eu^{2+} , Yb^{2+} [5]; metais de transição da série “3d”, Mn, Co, Fe, Ni [29,30], V, Cr; metallocenos, como CoCp_2 e CrCp_2 (Cp= ciclopentadienil) [31,32], moléculas orgânicas, na sua grande maioria nitrogenadas [33,34,35], como aminas, amidas e piridinas; amônia, hidrazina e fosfinas [22], e polímeros, como Poli-(óxido de etileno) (PEO) [36] e Poli-(etilenoimina) (LPEI) [37]. Note-se que todas são espécies doadoras de elétrons. Até hoje não há relatos de intercalação de espécies receptoras de elétrons nos dicalcogenetos de metais de transição, ao contrário de compostos como grafite e poliacetileno, que podem ser intercalados tanto com espécies doadoras como receptoras de elétrons. Uma explicação possível seria através da natureza da repulsão Coulombiana entre os íons receptores e as lamelas carregadas negativamente. Tal repulsão seria tão forte que superaria qualquer “energia eletrônica” ganha através da intercalação [3].

Os produtos resultantes da intercalação de átomos metálicos, A, exibem uma variedade e uma diversidade particulares em contraste com os complexos orgânicos e inorgânicos, que são:

(i) x em A_xMX_2 é variável para o mesmo metal, podendo assumir valores que vão de 0 a 1; se a carga do átomo for +2, x assume o valor máximo igual a 0,5; se for +3, $x=0,33$; e assim por diante;

(ii) o metal pode ocupar tanto sítios octaédricos como tetraédricos disponíveis nas lacunas de van der Waals dependendo do tamanho do metal. Da intercalação pode resultar a formação de compostos tridimensionais, destruindo as características lamelares originais do material;

(iii) mudanças drásticas nas propriedades físicas das matrizes hospedeiras, especialmente elétricas e magnéticas, dependendo da valência e da configuração eletrônica do átomo metálico intercalado. [14]

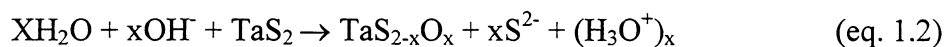
As primeiras intercalações com moléculas orgânicas foram reportadas por A. Weiss e R. Ruthard em 1969 [38]. O assunto gerou, desde o início, grande interesse tanto na química quanto na física desses compostos. Todas as reações envolvendo moléculas orgânicas, são caracterizadas pela expansão do parâmetro de rede na direção c , perpendicular às lamelas, de forma tal que pode ser correlacionada com as dimensões moleculares da espécie hóspede e a estequiometria do produto final. A estabilidade dos compostos resultantes variam significativamente e dependem da natureza da molécula hóspede e da matriz, sendo o 2H-TaS₂ a estrutura mais fácil de intercalar e a mais estável. Verifica-se também que quanto maior o tamanho das moléculas, maior é a desordem observada no composto final. Dos compostos intercalados com moléculas orgânicas, os dois maiores grupos são as n -alquilaminas e as piridinas. Os compostos formados pelo último são os mais estudados, e ilustram bem o conhecimento da estrutura e das ligações nos sistemas de dicalcogenetos orgânicos, enquanto que as n -alquilaminas fornecem exemplos de grandes separações interlamelares [39]. Além disso, verificou-se, para estes sistemas, o aumento da temperatura de transição para a supercondutividade, o que tornou-os ainda mais atrativos [40].

Dependendo do método de intercalação adotado, verifica-se também a ocorrência de intercalação de moléculas polares neutras, na maioria dos casos água, que constituem a

camada de solvatação do cátion intercalado [40]. Compostos do tipo $(A^+)_x(solv.)_y(MX_2)^{x-}$ são formados e podem ser descritos como lamelas unitárias negativamente carregadas, intercaladas por cátions cercados por moléculas do solvente [41]. A estrutura hidratada é determinada pelo metal intercalado, podendo formar monocamadas, como no caso do K^+ , Rb^+ , Cs^+ e NH_4^+ , bicamadas, como para Li^+ , Na^+ , Mg^{+2} e Ba^{+2} , e camadas triplas, como para o Al^{+3} e Cr^{+3} . O número de camadas de solvatação aumenta quando aumenta a razão carga/raio do cátion intercalado, ou seja, a energia de hidratação. Como as pontes de hidrogênio $O-H \cdots S$ possuem baixa energia de ligação, a solvatação das lamelas por H_2O é desprezível. Assim, quando a água é removida, recupera-se o calcogeneto [42]. Estudos feitos por ressonância nuclear magnética (RNM), indicam que as moléculas de calcogenetos hidratados se movimentam de maneira diferente entre as lamelas dependendo da faixa de temperatura, podendo assumir uma estrutura cristalina a baixas temperaturas, manter um movimento ordenado à temperatura ambiente, ou um movimento randômico a temperaturas mais elevadas [43]. Outro fenômeno observado por RNM é a troca intermolecular de prótons, que não pode ser explicada em termos de uma estrutura idealmente ordenada. Para explicar tal fenômeno, assumiu-se que existe um número finito de sítios vacantes e que íons H_3O^+ e OH^- são gerados em pequenas concentrações para catalisar a troca. De modo alternativo, os átomos de calcogênio negativamente carregados da matriz hospedeira poderiam atuar como portadores de prótons e impedir os prótons de difundir moléculas de água [44]. Também há relatos de que nas séries de metais alcalinos hidratados $(A^+)_{0.3}(H_2O)_y(TaS_2)^{0.3-}$ a temperatura de transição supercondutora, T_c , é fortemente dependente do metal e do estado de solvatação [45].

A cinética de incorporação de espécies dentro das matrizes é complexa. A maneira como a intercalação se desenvolve e o processo cinético, tem sido discutidos nos casos de estruturas como grafite [46], tendo muitas das idéias desenvolvidas estendidas para outras estruturas. Para os dicalcogenetos de metais de transição [3] foi mostrado que a intercalação por moléculas de amônia ou hidrazina inicia-se com a adsorção das moléculas na superfície cristalina exposta. Depois vem um período que parece estar associado com o enfraquecimento das forças de van der Waals entre as lamelas, seguido da difusão das moléculas adsorvidas ao redor e através das bordas para dentro dos espaços interlamelares, para produzir uma distribuição uniforme do intercalante. Para moléculas orgânicas foi

mostrado [47] que a intercalação ocorre mais rapidamente na presença de uma pequena quantidade de água. Schöllhorn et al. [14], propuseram, baseando-se em estudos feitos com TaS₂, que os íons OH⁻ reagem quimicamente com a matriz hospedeira, resultando numa rede deficiente de enxofre, MX_{2-x}O_x, e S²⁻ em solução. O enxofre então, reduziria as lamelas do dicalcogeneto gerando elétrons livres. Por sua vez, estas lamelas carregadas negativamente atrairiam os íons A⁺, os quais separariam e intercalariam nas lacunas interlamelares juntamente com moléculas de água. É provável que os íons OH⁻ sejam os primeiros a intercalar no dicalcogeneto através de um ataque nucleofílico nas ligações S...S que constituem as lacunas de van der Waals. A continuação da reação de intercalação envolveria a substituição dos íons OH⁻ por moléculas de H₂O. Isto envolve apenas uma transferência de prótons, os quais viriam possivelmente da hidrólise das lamelas do dicalcogeneto, através da reação mostrada abaixo:



Para a anilina, mais especificamente, foi sugerido que a ação da água sobre o sulfeto formaria H₂S, facilitando a formação do íon anilínio, aumentando a transferência de carga e favorecendo a intercalação [47].

Uma vez intercaladas, as espécies podem ocupar tanto sítios trigonais prismáticos, como octaédricos e tetraédricos. Para atingir a situação em que se encontram distribuídas uniformemente, essas espécies sofrem um grande processo difusional. Esta difusão pode envolver tanto “saltos” entre sítios trigonais prismáticos, como entre octaédricos. Neste último caso, como os sítios disponíveis são muito menores que no caso trigonal prismático, as espécies precisariam de uma energia muito maior para passar de um sítio octaédrico para outro, já que isso implicaria, necessariamente, em passar por um sítio tetraédrico, que é duas vezes menor. A diferença de energia entre os dois casos deveria diminuir à medida que as lamelas são separadas e os sítios vacantes se tornam maiores. Outros parâmetros importantes que governam a difusão iônica incluem a variação do parâmetro de rede com a concentração, x , das espécies hóspedes entre as lamelas, a ionicidade da rede, e o grau de preenchimento dos sítios vacantes. O primeiro causará uma mudança no tamanho do sítio através do qual o íon se move. Espera-se também que a ionicidade da rede exerça uma grande influência na mobilidade dos íons através da blindagem da carga efetiva da rede que

o íon móvel “vê”. Naturalmente, a mobilidade iônica também será determinada pelo número de sítios disponíveis para ocupação.

Em compostos como Li_xTiS_2 , os sítios octaédricos disponíveis podem ser todos ocupados, quando o composto assume a composição LiTiS_2 , para $x = 1$. Levando-se em consideração a possibilidade de um sítio octaédrico se reduzir a dois tetraédricos, poderia-se dizer que, neste caso, existem duas vezes mais sítios tetraédricos que íons para preenchê-los. Dessa forma, um comportamento que varia de ordenado para desordenado, é esperado. Isso não quer dizer que ordenamento não possa ser encontrado no caso octaédrico, levando-se em conta que a repulsão eletrostática entre os íons tenderá a mantê-los separados e em posições preferenciais particulares. Tais íons, provavelmente, formarão uma super-rede ordenada; este fenômeno tem sido observado em compostos de metais de transição, como $\text{Fe}_{1/3}\text{TaS}_2$, onde a difusividade da espécie hóspede é muito pequena [16].

Outro efeito verificado no processo de intercalação é a formação de estágios. Este é um fenômeno que ocorre quando há baixas concentrações de espécies hóspedes ocupando os espaços interlamelares. Este efeito pode ser observado qualitativamente nas reações de intercalação nos dicalcogenetos de metais de transição (MX_2). Como as reações de intercalação tipicamente envolvem quebra de ligações na matriz hospedeira e a formação de novas ligações entre a matriz e a espécie hóspede, matrizes lamelares são mais fáceis de intercalar.

Para minimizar o efeito das quebras de ligações, ocorre a formação de estágios, que se refere à situações em que certas lacunas de van der Waals estão totalmente vazias, ao mesmo tempo que outras estão parcialmente ou totalmente ocupadas. Ainda não está claro, se a formação de estágios é um efeito cinético ou termodinâmico.

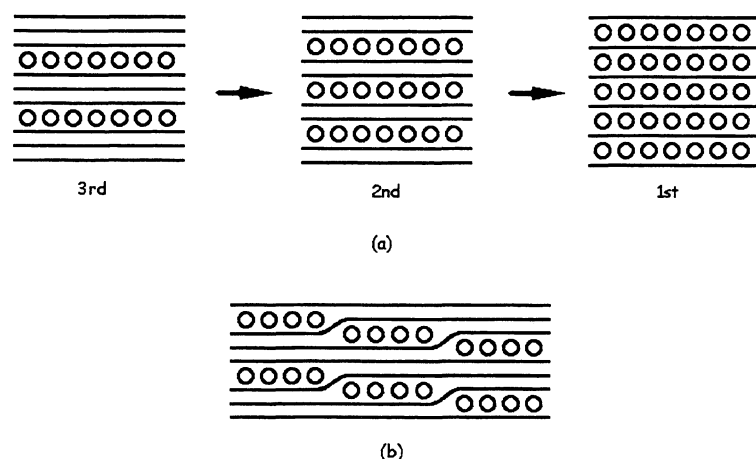


Fig. 1.5 (a) Modelo simples proposto para explicar o fenômeno de formação de estágios, e (b) modelo proposto por Daumas e Hèrard.

O modelo mais simples, explica a formação de estágios em termos de uma perda mínima da energia da rede a baixas concentrações de espécies hóspedes. Isso se as espécies estiverem concentradas em um número limitado de lacunas de van der Waals, ao invés de estarem distribuídas de maneira homogênea ocupando todos os espaços interlamelares fig.1.5(a).

Um modelo mais realístico, e atualmente mais aceito, é o proposto por Daumas e Hèrard [48], cuja explicação para a formação de estágios envolve um esquema onde todas as lacunas de van der Waals estão envolvidas. Neste esquema, cada espaço interlamelar está ocupado por espécies hóspedes concentradas em certas regiões, denominadas domínios, ao longo dos espaços, fig. 1.5(b) [13].

O 2H-NbS_2 é um politipo formado por 2 lamelas, com cela unitária hexagonal. O átomo metálico está ligado aos átomos de enxofre em coordenação prismática, e a sequência de empilhamento é (AcA) (BcB), como pode ser visto na figura 1.6(a).

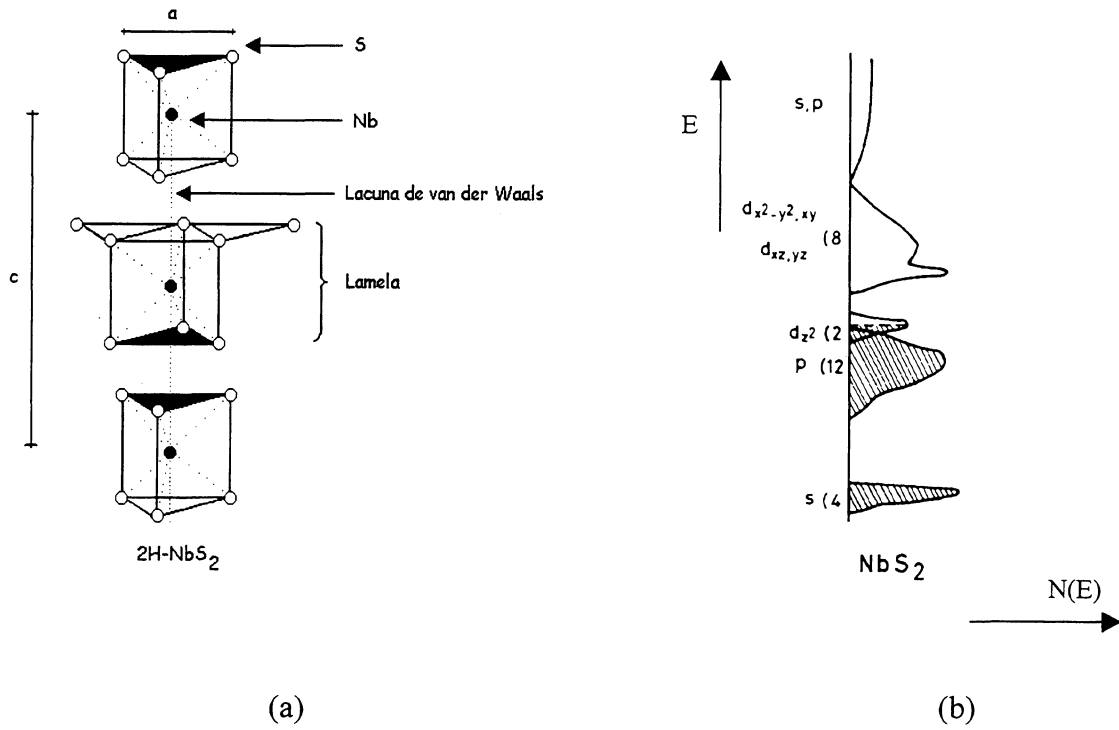


Fig. 1.6 (a) Estrutura lamelar, e (b) estrutura eletrônica do 2H-NbS₂.

As investigações conduzidas acerca da condutividade da fase 2H-NbS₂, mostram que este material possui comportamento metálico, onde elétrons são os portadores de carga e o transporte efetivo de carga ocorre acima do nível de Fermi. A configuração 4d¹ para o íon Nb⁴⁺ no 2H-NbS₂ leva à uma banda de energia efetiva d_z^2 com o nível de Fermi localizado dentro desta banda, fig. 1.6(b) [48]. Sendo assim, cargas eventualmente transferidas ao sistema, apenas preenchem a banda d , sendo esta a única mudança na estrutura eletrônica da matriz hospedeira decorrente do processo de intercalação [44]. À baixa temperatura exibe propriedades supercondutoras. A temperatura de transição, T_c , é de 6,3K [50]. Desde que se descobriu que a temperatura de transição pode ser modificada com a inserção de moléculas orgânicas nas lacunas de van der Waals [14], muitos estudos tem sido realizados sobre este material [25], estudos que serviram de grande impulso para o descobrimento dos supercondutores de altas temperaturas baseados em óxidos lamelares, do qual a fase YBa₂Cu₃O₇, é o exemplo mais típico.

Apesar de muito já ter sido feito em se tratando de intercalação, pouco se sabe sobre as mudanças estruturais que o processo pode causar. Mudanças que são de grande importância quando se trata de aplicações, como em baterias, sensores, sistemas eletrocromicos ou condutores. É com o intuito de descobrir um pouco mais sobre isto que este trabalho foi realizado. Aqui, é relatada a investigação sistemática do processo de intercalação eletroquímico de cátions derivados de aminas com diferentes comprimentos de cadeia no composto lamelar $2H-NbS_2$, utilizando a técnica “in-situ”, ou seja, a realização de medidas de difração de raios-x enquanto o processo eletroquímico está ocorrendo.

A difração de raios-x é uma técnica muito conhecida para a análise da composição e estrutura de sólidos eletroativos. Utilizando-se a combinação da difração de raios-x com técnicas eletroquímicas, muito tem sido feito em se tratando de estudos de superfícies de interfaces eletrodo/solução e de intercalação, visando seu uso em baterias. A maioria dos trabalhos existentes faz uso de técnicas “ex-situ”, ou seja, a retirada do material estudado do meio eletroquímico e posterior análise por raios-x. Há, neste caso, sempre a possibilidade de que algumas informações se percam durante a retirada do meio eletroquímico e/ou durante os tratamentos para a preparação da amostra para difração. Esta limitação pode ser superada usando-se técnicas “in-situ”. Apesar de experimentalmente mais difíceis, essas técnicas apresentam muitas vantagens, como a possibilidade de controlar eletroquimicamente, de forma contínua, a interface durante a análise estrutural e a realização de medidas dinâmicas sob controle eletroquímico, além de permitir a manutenção das condições da solução durante as medidas e a observação de reações intermediárias e/ou formação de produtos durante as condições dinâmicas de fluxo de corrente [51].

2 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Fundamentos de Eletroquímica [52,53]

Um sistema eletroquímico é formado por três eletrodos imersos em uma solução eletrolítica e uma fonte. Este sistema é o que se conhece por célula eletroquímica, e os eletrodos, são denominados eletrodo de trabalho (ET), eletrodo auxiliar (EA) e eletrodo de referência (ER). A fonte pode atuar tanto como fonte de corrente como fonte de tensão, dependendo do método que se quer utilizar. No método galvanostático, a fonte aplica uma corrente constante entre ET e EA, sendo medido o valor da tensão entre ET e ER em função do tempo. No método potenciostático a tensão aplicada entre ET e ER é constante, obtendo-se como resultado um sinal de corrente entre ET e EA em função do tempo.

As reações mais importantes, decorrentes da aplicação do potencial sobre a célula eletroquímica, ocorrem no eletrodo de trabalho. Essas reações podem ser melhor entendidas analisando-se a figura 2.1.1.

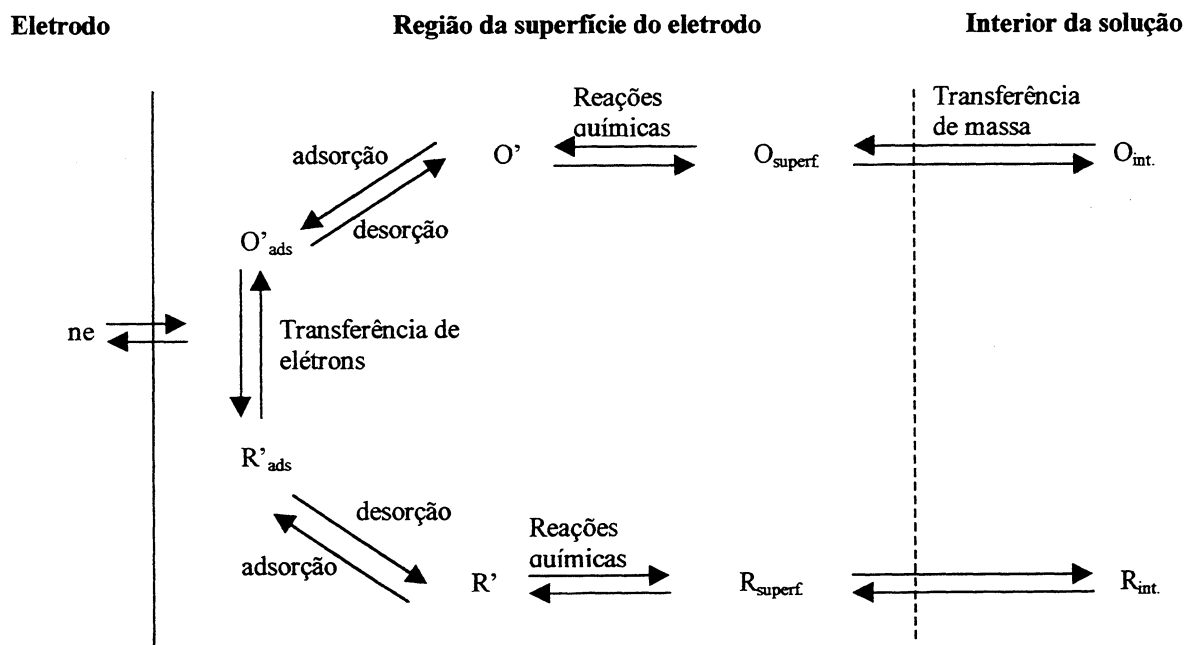


Fig. 2.1.1 Representação esquemática dos processos de transporte de massa e de transferência de carga que ocorrem na célula eletroquímica, dando-se enfoque às reações na superfície do eletrodo de trabalho [53]. Nesta figura, R representa o processo de redução, e O o processo de oxidação.

Ao ligarmos a fonte, observa-se o aparecimento de uma corrente elétrica devido à redução de íons no eletrodo negativo, ET, e à oxidação de espécies no eletrodo positivo, EA. Inicia-se, instantaneamente, um processo de transporte de massa e transferência de elétrons, de forma a manter a neutralidade da solução. Do seio da solução (“bulk”), os íons se direcionam para a superfície do eletrodo, formando-se, então, uma corrente anódica, de íons negativos (ânions), em direção ao eletrodo positivo (ânodo), e uma corrente catódica, de íons positivos (cátions), em direção ao eletrodo negativo (cátodo). No cátodo, os cátions se aproximam da superfície do mesmo e são adsorvidos. Neste momento recebem elétrons, se tornam neutros, desorvem e retornam à solução, fig. 2.1.1.

Quando se trata de materiais lamelares, o quadro se modifica, pois o eletrodo de trabalho é o material intercalante. Neste caso, quando os íons se aproximam do eletrodo, ao invés de serem adsorvidos, são intercalados. Ocorre, então, a transferência de carga, e os íons sofrem um processo difusional dentro da lamela, ou seja, dentro do eletrodo. Uma vez intercalados, os íons não saem, a não ser que um potencial no sentido inverso seja aplicado. Não há, desse modo, transporte de massa partindo do eletrodo em direção a solução, e a concentração na solução diminui.

É comum ter-se um sobrepotencial, η , para aumentar a velocidade na qual uma reação ocorre no eletrodo. Também, para os íons que se movem na solução, energia deve ser fornecida. Assim, a tensão total na célula, V , necessária para dar início a mudanças químicas por eletrólise é dada por

$$V = E_e^C - E_e^A - |\eta_A| - |\eta_C| - iR, \quad (\text{eq. 2.1.1})$$

onde η_A e η_C são os sobrepotenciais no ânodo e no cátodo, respectivamente. E_e^C e E_e^A são os potenciais de equilíbrio do cátodo e do ânodo e o termo iR é a queda de tensão ôhmica na solução. Em todas as células, os sobrepotenciais e a resistência do eletrólito são termos que devem ser minimizados, pois ambos variam com a corrente e de maneiras diferentes. Quando iR é pequeno, não há problema em se usar uma célula de dois eletrodos, pois esta contribuição pode ser minimizada através do seu desenho apropriado e da instrumentação. Mas quando a corrente ou a resistência da solução são altas, iR também é grande. Neste caso, o eletrodo de referência é colocado muito próximo da superfície do eletrodo de

trabalho, e o potencial deste é controlado em função daquele, usando-se um potenciostato. O equipamento usado para monitorar a diferença de potencial entre os dois eletrodos, possui uma impedância de entrada alta, de forma que uma corrente desprezível passa pelo eletrodo de referência. Como, essencialmente, nenhuma corrente passa pelo eletrodo de referência, seu potencial permanece constante e igual ao valor de circuito aberto. Assim, a contribuição da queda de potencial, iR , da solução, sobre o potencial medido será mínima. O circuito direciona a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Este eletrodo pode ser qualquer eletrodo desejado, pois suas propriedades eletroquímicas não alteram o comportamento do eletrodo de interesse; usualmente se escolhe um eletrodo que não produza, por eletrólise, substâncias que possam alcançar a superfície do eletrodo e causar possíveis reações de interferência.

2.2 Voltametria Cíclica [52,54,55]

Ao invés de se manter constante a tensão aplicada a uma célula eletroquímica, pode-se variar a tensão enquanto se faz medidas de corrente. Esta técnica é conhecida por voltametria cíclica, e é uma ferramenta bastante eficiente na obtenção de informação qualitativa e quantitativa sobre processos de transferência de carga. A voltametria cíclica requer um gerador para produzir o sinal, um potenciostato para aplicar este sinal em uma célula eletroquímica, um conversor corrente-tensão para medir a corrente resultante, um coletor de dados XY, um osciloscópio ou microcomputador para mostrar o voltamograma. Os três primeiros itens, normalmente, estão incorporados em um único equipamento eletrônico chamado potenciostato. O potenciostato aplica o potencial desejado entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência, e garante que o potencial do eletrodo de trabalho não será afetado por nenhuma outra reação que possa ocorrer na célula. Isso porque a maioria dos potenciostatos se utiliza de três eletrodos.

A tensão aplicada pela fonte ao eletrodo de trabalho varia linearmente a partir de um valor inicial, E_i , onde, normalmente, não há reações no eletrodo ($j=0$), até um limite pré-determinado, E_f , conhecido como potencial de reversão. A partir deste ponto, a tensão aplicada é invertida e o processo passa a ocorrer no sentido inverso. As curvas de corrente

versus potencial, resultantes desse processo, possuem uma forma característica que pode ser vista na figura 2.2.1.

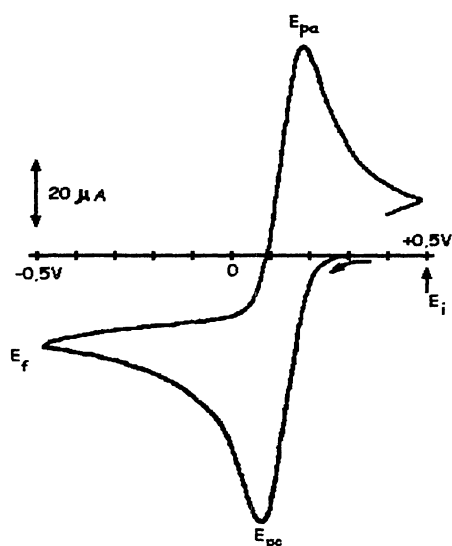


Fig. 2.2.1 Curva ciclovoltamétrica correspondente à reação de oxi-redução do Fe(CN)_6^{3-} , [52].

Considerando-se o caso onde as espécies oxidada e reduzida são solúveis no eletrólito, como no caso de íons ferricianeto (Fe(CN)_6^{3-}) reduzindo a ferrocianeto, podemos explicar a figura acima da seguinte forma. Inicialmente a velocidade de reação eletroquímica é tão baixa que, virtualmente, nenhuma corrente passa pela amostra. À medida que o potencial é varrido na direção negativa, a taxa de transferência de elétrons no eletrodo aumenta e a corrente, conseqüentemente, também. A substância reagente no eletrodo é progressivamente retirada da solução na vizinhança imediata ao eletrodo. Sendo o experimento realizado em uma solução sem agitação, difusão é o principal meio de transporte dos reagentes à superfície do eletrodo. O transporte de massa é, então, um processo lento, o que não permite a manutenção de uma concentração constante na região próxima ao eletrodo. Este efeito torna-se progressivamente predominante, e a corrente atinge um máximo (i_p), e o valor do potencial neste ponto é denominado E_{pc} . Como o gradiente de concentração continua a diminuir, a corrente também cai, e a curva forma um pico catódico que decresce de maneira regular. Quando a direção de varredura é invertida, as espécies reduzidas são oxidadas, e o material retorna a sua fase original. De modo geral,

a corrente depende de dois fatores no processo, sendo estes a difusão das espécies eletroativas para a superfície do eletrodo, isto é, o transporte de massa, e a reação de transferência de elétrons.

2.3 Difração de Raios-X [56,57]

Para análise de difração de raios-x é usado um instrumento conhecido como difratômetro, representado esquematicamente na figura 2.3.1.

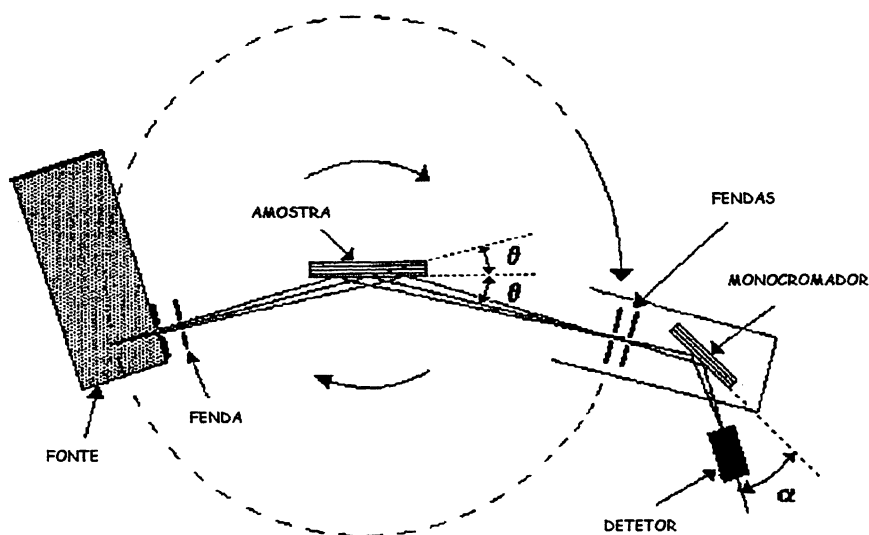


Fig. 2.3.1 Representação esquemática de um difratômetro, com geometria Bragg-Brentano, usando um monocromador na saída do feixe [56].

Ele faz uso de raios-x de comprimentos de onda conhecidos para determinar os espaçamentos dos planos cristalinos desconhecidos. O difratômetro é sempre usado com radiação monocromática e medidas podem ser feitas tanto em mono como em policristais. Existem 3 métodos principais para medidas de difração. O método de Laue, o do cristal rotatório e o do pó. No método do pó, usado neste trabalho, o cristal a ser estudado é reduzido a um pó muito fino, onde cada partícula é um pequeno cristal orientado de

maneira aleatória em relação ao feixe incidente e, apenas por acaso alguns cristais estarão orientados corretamente de forma que os planos possam refletir o feixe incidente.

Para melhor entender o processo de difração gerada por um cristal, considere-se uma família de planos, $[hkl]$, em um sólido cristalino, como mostrado na figura 2.3.2. O feixe de raios-x O, O', O'' , proveniente da fonte e chegando em fase, incide sobre os planos do cristal formando um ângulo θ com o plano. Os átomos que compõem esses planos, espalham o feixe incidente em todas as direções. Para algumas dessas direções, os feixes difratados estarão completamente em fase, resultando em interferência construtiva.

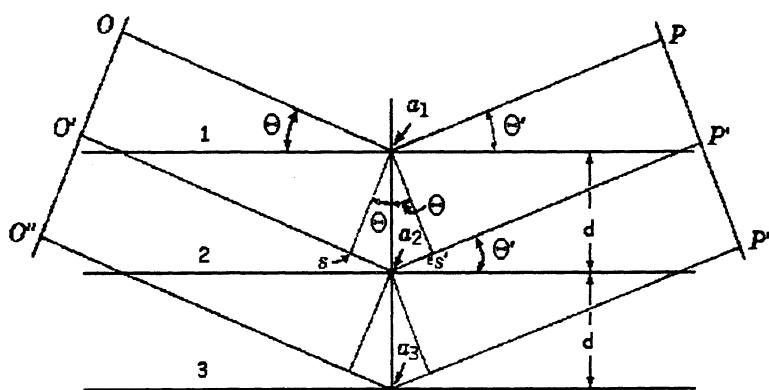


Fig 2.3.2 Difração gerada por planos cristalinos paralelos, [57].

Essa interferência construtiva ocorre apenas quando o feixe difratado forma com o plano, um ângulo θ igual ao ângulo de incidência, que pode ser determinado através da lei de Bragg, equação 2.3.1.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{eq. 2.3.1})$$

Como, a princípio, qualquer plano em um cristal pode difratar, há a necessidade de se ter uma relação geral que relacione o ângulo de difração a qualquer conjunto de planos. Esta relação é obtida combinando-se a lei de Bragg e a equação de espaçamento interplanar, aplicável ao cristal envolvido. Tomando-se, por exemplo, um cristal com cela unitária hexagonal, tem-se, combinando a lei de Bragg com a equação do espaçamento interplanar,

$$1/d^2 = 4/3[(h^2 + hk + k^2)/a^2] + l^2/c^2, \quad (\text{eq.2.3.2})$$

obtém-se, $\text{sen}^2\theta = \lambda^2/3[(h^2 + hk + k^2)/a^2 + (l/2c)^2].$ (eq.2.3.3)

Esta equação prediz que, para um comprimento de onda particular λ , todos os possíveis ângulos de Bragg, para os quais difração gerada pelos planos (hkl) podem ocorrer, são determinados pelo sistema cristalino e seus parâmetros de rede.

2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um esquema básico de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) é discutido com o auxílio da fig.2.4.1, abaixo.

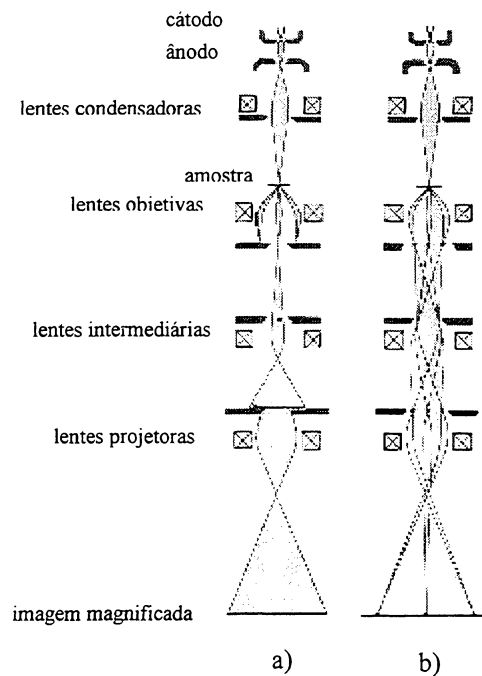


Fig. 2.4.1 Desenho esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão. a) Caminho do feixe para a obtenção de imagens por campo claro, e, b) caminho do feixe para difração de área selecionada (SAD).

Um cátodo em forma de grampo (tungstênio, LaB₆ ou emissor de campo) aquecido até a incandescência, emite elétrons que são acelerados pelo ânodo e colimados por um cilindro no ânodo. O feixe de elétrons divergente é focalizado exatamente sobre o objeto ou espécimen por lentes condensadoras, normalmente duas em série para intensificar o efeito. Então, com esse condensador duplo, os elétrons que deixam o cátodo são focalizados sobre a posição do espécimen em um ponto muito pequeno de apenas 3-5µm de diâmetro. Esta é uma condição essencial para uma intensidade de luz na tela de imagem de um microscópio eletrônico de transmissão. Se o objeto é cristalino, então, somando-se ao primeiro feixe, máximos de interferência são formados atrás da amostra como resultado da difração de Bragg na rede cristalina do espécimen, análogo à difração de raios-x. Para amostras metálicas, os ângulos de difração de Bragg são tão grandes que são interceptados pela abertura da objetiva, que está localizada atrás do plano focal das lentes objetivas. Ali, cada feixe defletido pela difração de Bragg é focalizado em um ponto. O conjunto desses pontos forma o padrão de difração de Bragg.

Com os feixes passando através da abertura da objetiva, as lentes objetivas formam a imagem ampliada de estágio simples da amostra. No plano desta primeira imagem intermediária, a abertura intermediária é/está localizada. As duas lentes intermediárias e projetoras sucessivamente aumentam a primeira imagem intermediária mais duas vezes. A ampliação total é obtida pela multiplicação dos aumentos individuais da série de lentes. A imagem ampliada de estágio três é visível na tela fluorescente ou, quando a tela é levantada, é gravada no prato fotográfico.

2.5 Célula Eletroquímica

Para a realização do trabalho proposto, foi necessário construir uma célula eletroquímica que pudesse ser utilizada simultaneamente em medidas de voltametria cíclica e difração de raios-x. Para tanto ela teria que possuir, além de tamanho reduzido, de modo a encaixar dentro do difratômetro, uma área de separação entre os eletrodos adequada, pois difusão é o principal meio de locomoção dos íons em direção aos eletrodos.

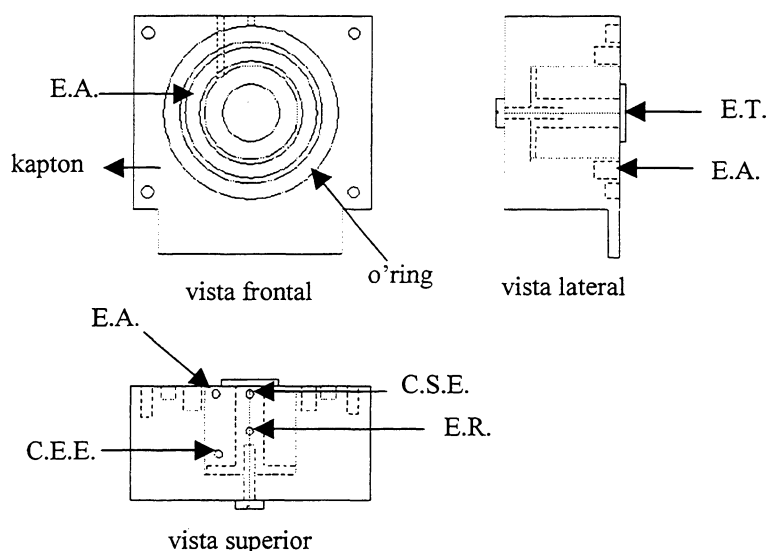


Fig. 2.5.1 Desenho da célula eletroquímica desenvolvida para as reações de intercalação. C.E.E e C.S.E. são respectivos aos canais de entrada e saída de eletrólito.

A célula resultante, que pode ser vista em detalhes na fig. 2.5.1, é uma adaptação de uma célula desenvolvida por Nazri e Muller [59], para o estudo de camadas superficiais eletroquimicamente formadas sobre lítio em eletrólito sólido.

Tomou-se muito cuidado com a escolha dos materiais que comporiam a célula, pois nenhuma reação, além da esperada, era desejada, devido à possibilidade de contaminação dos reagentes e, conseqüentemente, da geração de falsas informações. Dessa forma, todos os materiais escolhidos tem como característica principal o fato de serem bastante estáveis, começando com o corpo da célula, que foi construído em Teflon, material bastante estável. O eletrodo de trabalho tem forma circular, 1cm de diâmetro, e foi feito de ouro. Este eletrodo foi colado com carbono condutor (Leit-C; Conductive Carbon Cement Neubauer Chemikalien) a um fio de platina que se encontra no centro da célula, fazendo a ligação entre as partes interna e externa. A forma circular tem como finalidade fazer com que o campo sobre a amostra seja uniforme, evitando possíveis concentrações de carga em regiões específicas. O eletrodo auxiliar é um fio de platina que cerca todo o eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência deveria ser, inicialmente, um eletrodo de Ag/AgCl com

potencial conhecido. Devido às pequenas dimensões da célula, o eletrodo também teria que ser pequeno, e o potencial do eletrodo não podia ser medido. Assim, o eletrodo de referência teve que ser modificado e adaptado às condições da célula. Depois de algumas tentativas com outros possíveis eletrodos, optou-se por usar, para este fim, também, um fio de platina, situado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar.

De forma a manter a concentração de cátions próximo à amostra constante, era necessário um fluxo contínuo de eletrólito dentro da célula. Para isso, dois tubos de látex foram conectados à célula, de modo a permitir a entrada e saída de eletrólito de dentro da mesma. Esses tubos de látex, por sua vez, passam por uma bomba peristáltica, através da qual era possível controlar a velocidade do fluxo da solução, e tem os extremos imersos em um balão contendo uma solução na concentração desejada.

Para evitar o vazamento de eletrólito, já que a célula é colocada em pé dentro do difratômetro, e permitir a incidência do feixe de raios-x sobre a amostra, foi usado um filme de Kapton®, com aproximadamente 10µm de espessura. Este filme fica preso entre um anel de vedação de borracha e uma máscara de aço inoxidável. Apesar do Kapton® absorver parte da radiação incidente e difratada, o que aumenta o ruído de fundo, o pico cristalino deste, está fora dos limites de varredura angular usados nas medidas de difratometria, sendo, dentro desses limites, invisível ao feixe de raios-x.

A distância de separação calculada entre o filme de Kapton® e a amostra, é de, aproximadamente, 0,6 mm. É necessário que a camada de eletrólito sobre a amostra seja o menor possível, para minimizar o ruído nas medidas de difratometria de raios-x.

2.6 Procedimentos Experimentais

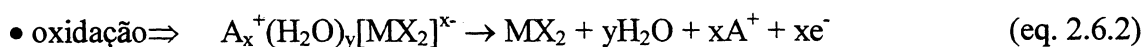
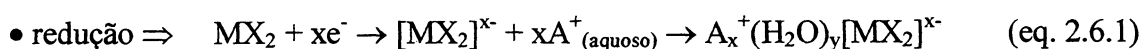
O processo de preparação do eletrodo de trabalho, consistiu em, primeiramente, recobrir o disco de ouro com uma camada fina de carbono condutor. Quando esta estava praticamente seca, utilizando-se uma espátula, espalhava-se o sulfeto de nióbio (2H-NbS_2), em forma de pó, sobre o carbono, de forma a cobrir toda a área do eletrodo. Desse modo, o sulfeto de nióbio passa a atuar como eletrodo de trabalho.

Pronto o eletrodo, fechava-se a célula com cuidado, para que ela ficasse bem vedada. Os tubos de látex eram conectados e a célula preenchida com a solução. Em seguida, os eletrodos são ligados ao potenciostato e a célula colocada no difratômetro.

Iniciava-se, então, o processo de intercalação e desintercalação, e as varreduras de difratometria que o acompanhavam, tendo sido todas as intercalações, conduzidas à temperatura ambiente. As reações que ocorrem nos eletrodos são descritas abaixo, sendo a intercalação decorrente do processo de redução e a desintercalação da oxidação:

:

1) eletrodo de trabalho



Para a intercalação de cátions metilamínio, foi utilizada uma solução de cloridrato de metilamina (Fluka AG). Para a intercalação de cátions propilamínio, a solução era de cloridrato de n-propilamina (Aldrich), e para a intercalação de cátions hexilamínio era de sulfato de n-hexilamina, obtida através da reação estequiométrica de n-hexilamina (Eastman Organic Chemical) com ácido sulfúrico (Merck). Todas as soluções utilizadas possuíam concentração de 1 mol/L.

Durante este processo, as difratometrias são feitas a cada 36 min.. A varredura é feita de 3 a 39 graus, a uma velocidade de 1°/min., usando-se um Difratômetro Rigaku, com geometria Bragg-Brentano e varredura θ -2 θ . O difratômetro é conectado a um gerador de raios-x (Philips modelo PW 1743, com potência máxima de 40kV e 20mA) e tem um monocromador de grafite pirolítico altamente orientado, posicionado entre a amostra e o detector. A radiação usada foi a K_α do Co, de comprimento de onda $\lambda=1,7902 \text{ \AA}$. Essas condições são padrão para todas as amostras.

Os difratogramas foram indexados usando-se a equação 2.3.3, derivada na seção 2.3. Devido à estrutura lamelar do 2H-NbS_2 , os cristalitos tendem a se orientar,

preferencialmente, quando da preparação do eletrodo, com as lamelas arranjadas paralelamente à base do mesmo. Assim sendo, a contribuição para o feixe é proveniente apenas da família de planos [001]. Levando-se este fato em consideração, resulta que a equação 2.3.3, reduz-se a

$$c = ld, \quad (\text{eq. 2.6.3})$$

onde l é par e inteiro, referente às unidades de repetição do politipo. c e d são o parâmetro de rede e a distância interplanar, respectivamente.

Para análise por microscopia eletrônica, as amostras foram preparadas utilizando-se o método de troca iônica. Os cristalitos foram imersos inicialmente, por cerca de dois dias, em uma solução saturada de ditionito de sódio. Em seguida foram lavados com água e depois imersos na solução contendo as moléculas orgânicas, com uma concentração de 1 mol/l. Após uma semana, foram retiradas, lavadas novamente, e colocadas sobre as grades de cobre, de 3mm de diâmetro cobertas com um filme de parlódio. O microscópio utilizado para as análises foi um JEOL 1200EX-II, e a energia do feixe foi de 60kV.

As indexações foram feitas através da equação

$$\lambda L = dr, \quad (\text{eq. 2.6.4})$$

onde L é a distância da amostra ao plano de projeção da imagem, λ o comprimento de onda do feixe incidente, r a distância do ponto de difração ao centro da imagem, e d a distância interplanar que se quer conhecer.

3 RESULTADOS

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos para a intercalação e desintercalação dos cátions metilamínio, propilamínio e hexilamínio, respectivamente, mostrados na fig. 3.1.1 com suas dimensões.

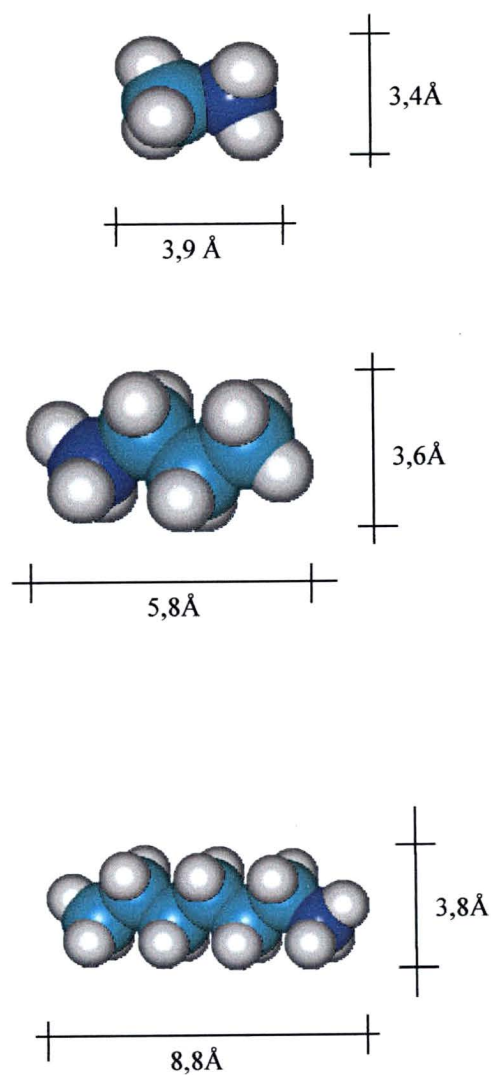


Fig. 3.1.1 Representação esquemática dos cátions metilamínio, propilamínio e hexilamínio. As esferas cinza são átomos de hidrogênio, as azul claro átomos de carbono, e as azul escuro átomos de nitrogênio.

3.1 Intercalação de Cátions Metilamínio

As voltametrias referentes à intercalação e desintercalação do cátion podem ser vistas na figura 3.1.2, (a) e (b). A figura 3.1.2 (a) representa o processo de redução, com o potencial variando de $\sim 0,15\text{V}$ a $-0,45\text{V}$, com velocidade de varredura de $12,5\mu\text{V/s}$. O processo de oxidação, apresentado na figura 3.1.2 (b), teve o potencial varrido de $-0,25\text{V}$ a $\sim 0,32\text{V}$, e velocidade de varredura de $7\mu\text{V/s}$. Ambos têm como referência o potencial do eletrodo de platina.

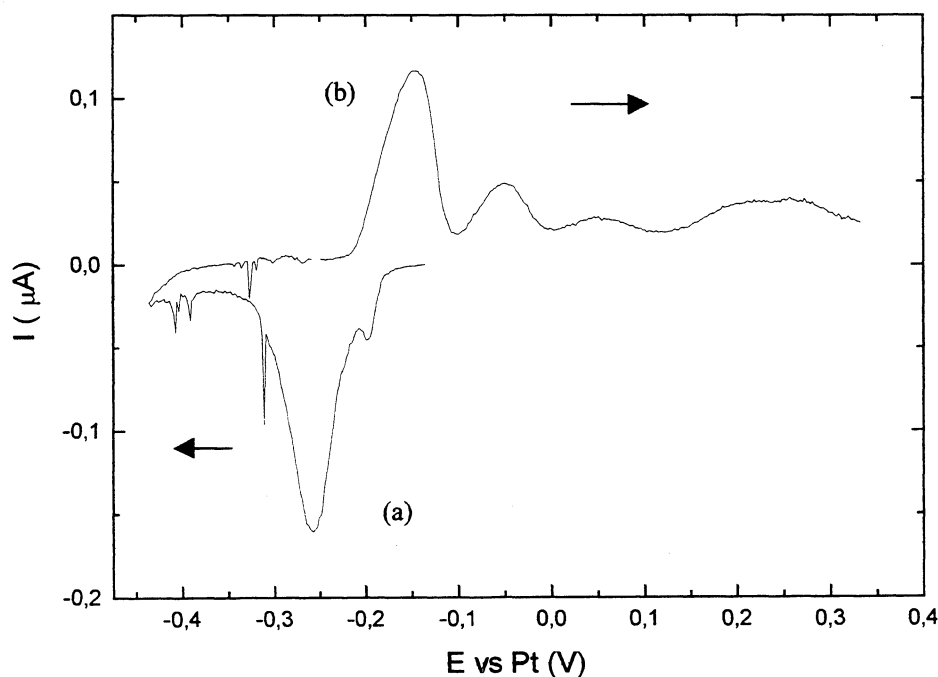
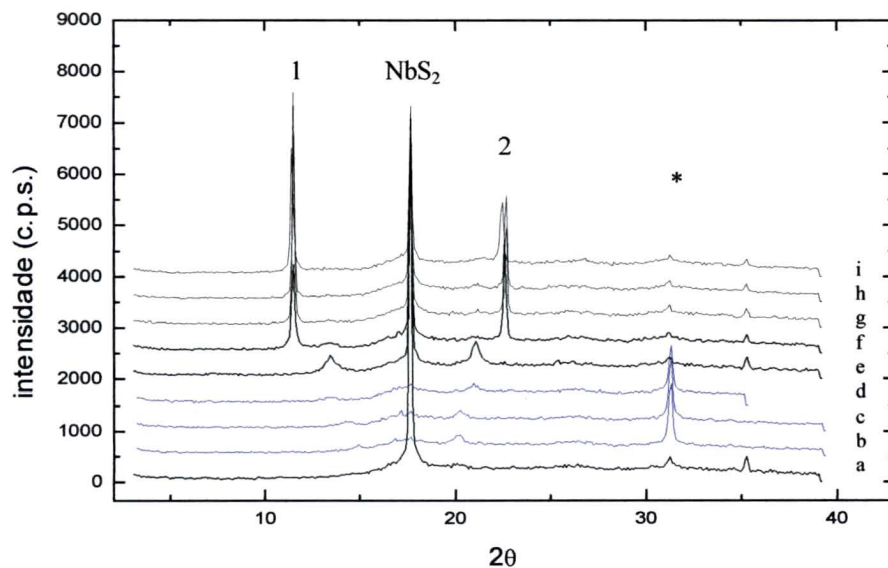


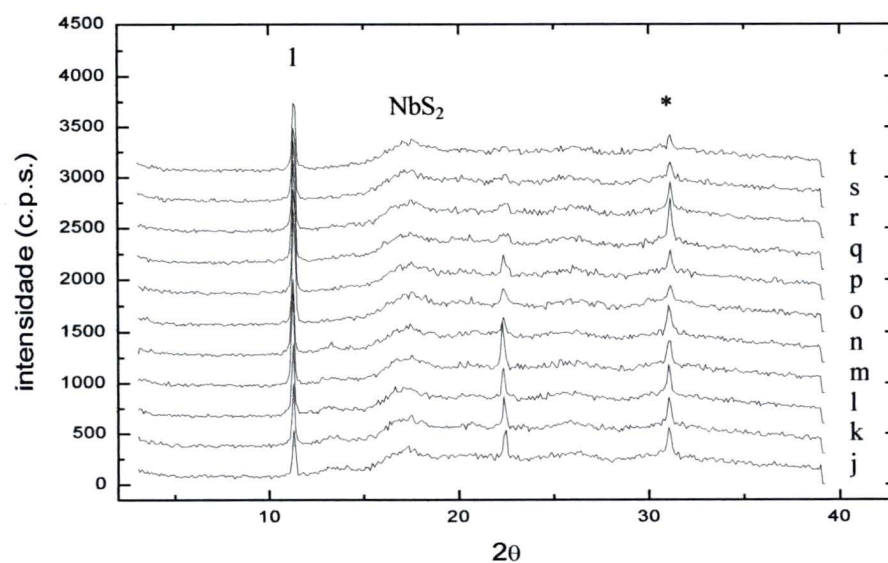
Fig. 3.1.2 Curvas de voltametria correspondentes ao processo de intercalação e desintercalação eletroquímica de cátions metilamínio na matriz 2H-NbS_2 , com velocidades de varredura de potencial de $12,5\mu\text{V/s}$ e $7\mu\text{V/s}$, respectivamente. O sentido da varredura é indicado pela flecha.

As figuras 3.1.3 (a) e (b), são as sequências de difratogramas que acompanharam a intercalação, sendo a primeira resultante do processo de redução, e a segunda do processo de oxidação. A sequência de (a), tem início com o difratograma do 2H-NbS_2 , marcado com a letra a. O pico marcado com asterisco é o pico do carbono condutor, que foi usado como

padrão de calibração interno. Os difratogramas indicados pelas letras **b**, **c** e **d** fazem parte de uma sequência feita para outra amostra, e foram inseridas neste conjunto a fim de evidenciar o surgimento dos picos laterais. Por isso, os picos indicados pelo asterisco nestes três difratogramas é maior que nos outros.



(a)



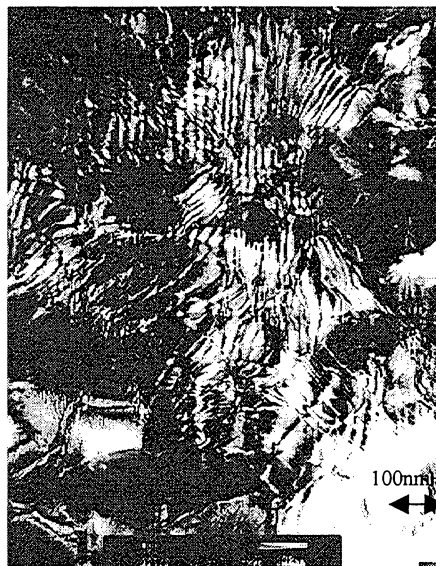
(b)

Fig. 3.1.3 Sequência de difratometrias que acompanharam os processos de (a) intercalação, ou seja, redução e (b) desintercalação eletroquímica, ou oxidação. O primeiro difratograma, de baixo para cima, em (a) é relativo ao 2H-NbS₂, e a separação entre cada um dos seguintes é de 36min. O sinal, *, indica o pico do carbono condutor.

A morfologia dos cristais foi analisada através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), e é mostrada abaixo, figs. 3.1.4 (a) e (b). Ambas sofreram um aumento de 80.000 vezes, tendo sido a figura 3.1.4 (b) feita com contraste de fase, usando-se apenas dois feixes difratados.



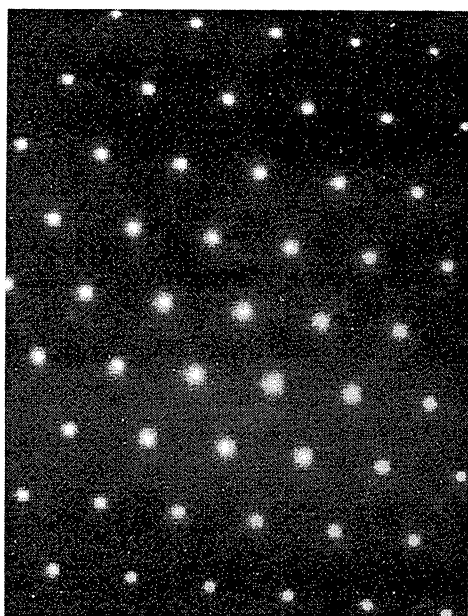
(a)



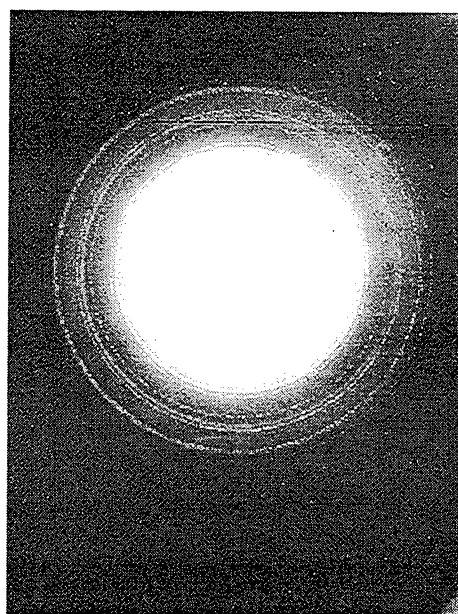
(b)

Fig. 3.1.4 Imagens da morfologia do cristal intercalado, obtidas por MET. Aumento de 80.000 vezes.

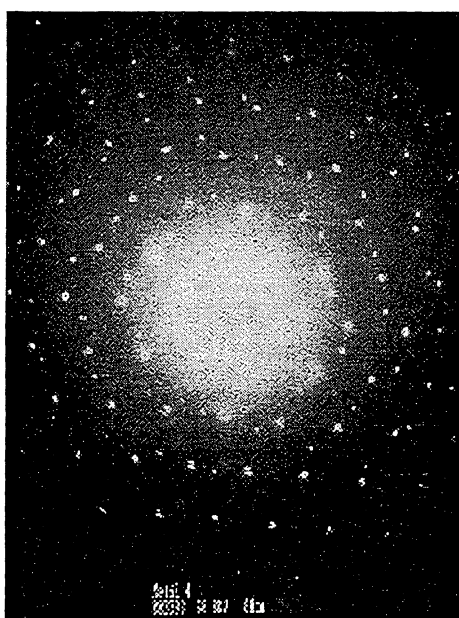
Abaixo são apresentadas as microscopias de difração de elétrons, obtidas com diâmetros de feixe (“spot size”) de 300 μm , do 2H-NbS₂ não intercalado, (a); e de 300 μm , 100 μm e 20 μm , figs. 3.1.5 (b), (c) e (d), na amostra intercalada.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3.1.5 Microscopias de difração de elétrons, utilizando diferentes diâmetros de feixe; (a) 300 μm , amostra não intercalada; (b) 300 μm , (c) 100 μm e (d) 20 μm , na amostra intercalada.

3.2 Intercalação de Cátions Propilamínio

Os voltamogramas correspondentes aos processos de intercalação e desintercalação de cátions propilamínio no composto lamelar $2H-NbS_2$ são mostrados na fig. 3.2.1 (a) e (b).

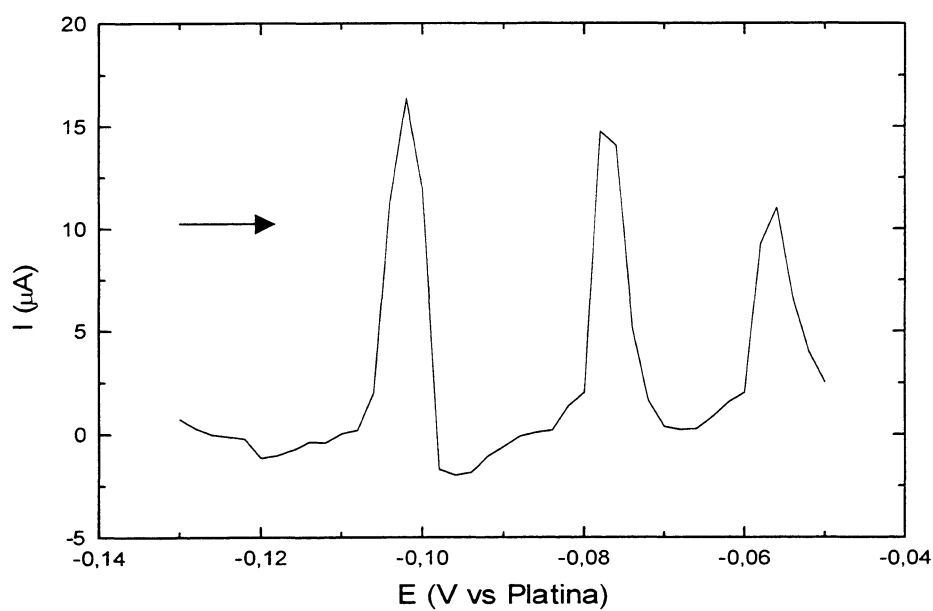
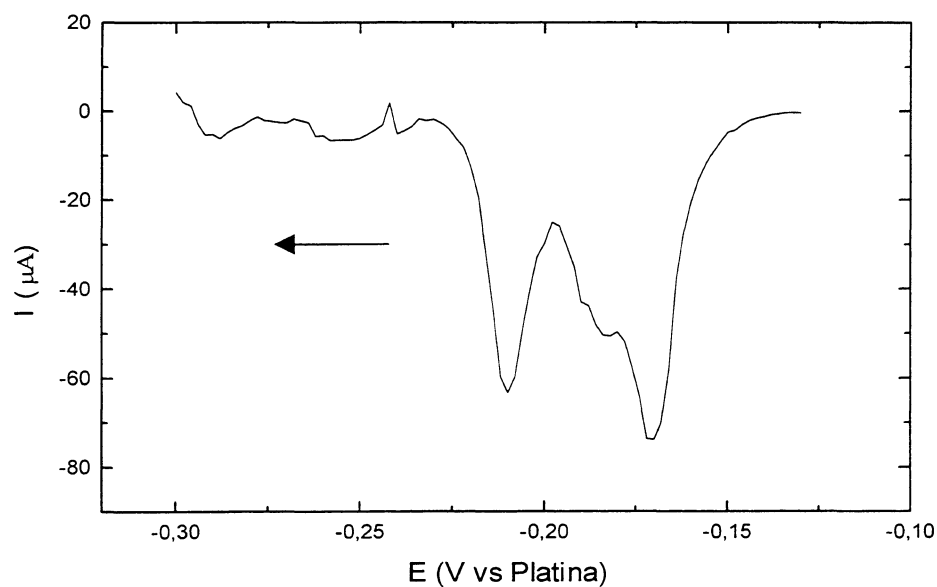
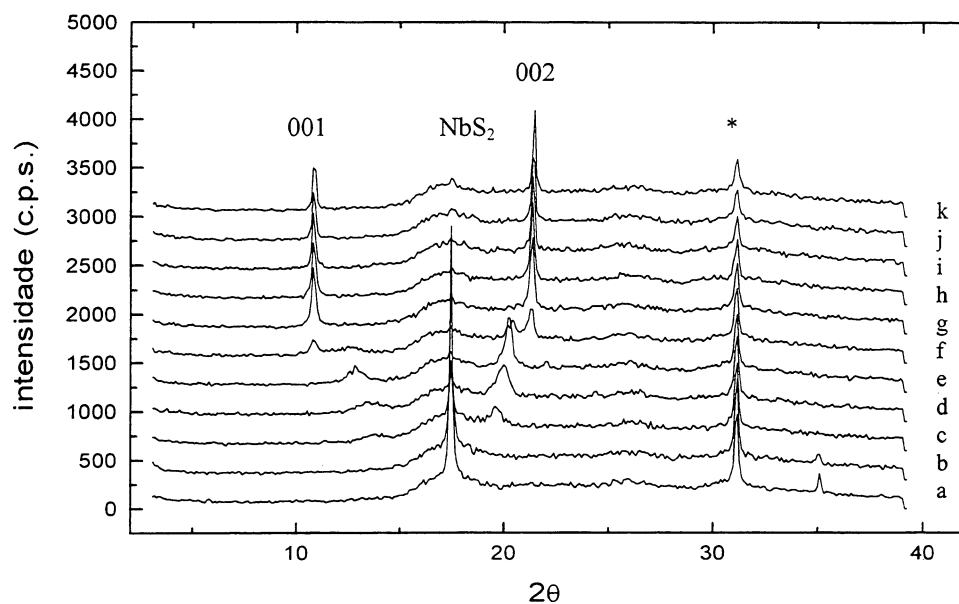


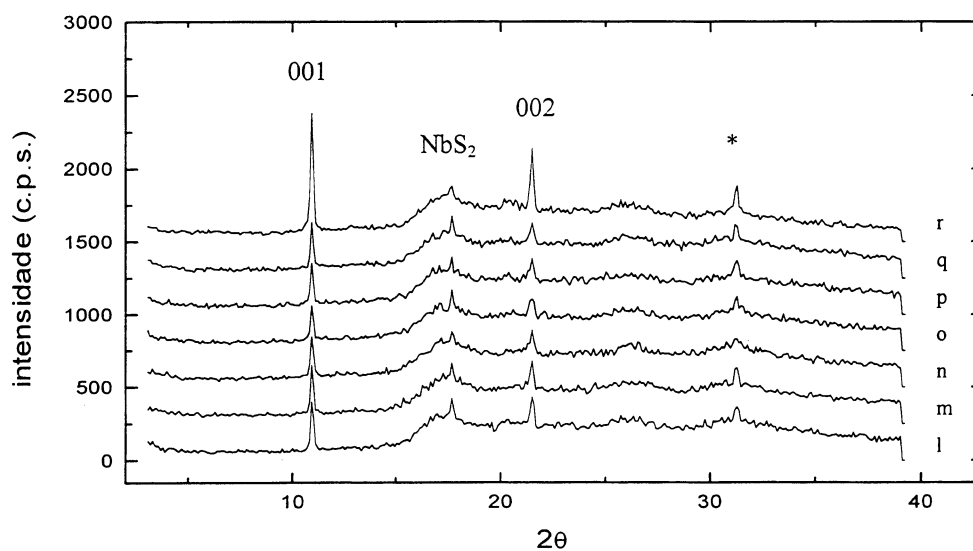
Fig.3.2.1 Voltamogramas correspondentes à intercalação e desintercalação de cátions propilamínio em $2H-NbS_2$. (a) Processo de redução, e (b) processo de oxidação. Velocidade de varredura de potencial de $7\mu V/s$, sendo o sentido da varredura indicado pelas flechas.

Os potenciais varridos foram de $-0,13\text{V}$ a $-0,30\text{V}$, para o processo de redução, e de $-0,13\text{V}$ a $-0,05\text{V}$ para o processo de oxidação, a uma velocidade de $7\mu\text{V/s}$.

As seqüências de difratogramas feitas durante o processo de intercalação, são mostradas nas figs. 3.2.2(a) e (b). O primeiro pico, em (a), é do 2H-NbS_2 , e o pico marcado com um asterisco corresponde ao carbono condutor, usado como padrão de calibração.



(a)



(b)

Fig 3.2.2 Sequências de difratogramas que acompanharam os processos de (a) intercalação, e (b) desintercalação, de cátions propilamínio da matriz 2H-NbS_2 . O primeiro pico em (a) corresponde ao 2H-NbS_2 , e o asterisco indica o carbono condutor usado com padrão interno de calibração.

Microscopias de difração de elétrons, feitas em amostras intercaladas são mostradas no conjunto de figuras 3.2.3. A figura 3.2.3 (a), mostra a foto feita por difração do 2H-NbS₂, com diâmetro de feixe de 300μm. O diâmetro do feixe nas fotos de difração 3.2.3 (b), (c) e (d), foram de 300μm, 100μm e 20μm, respectivamente.

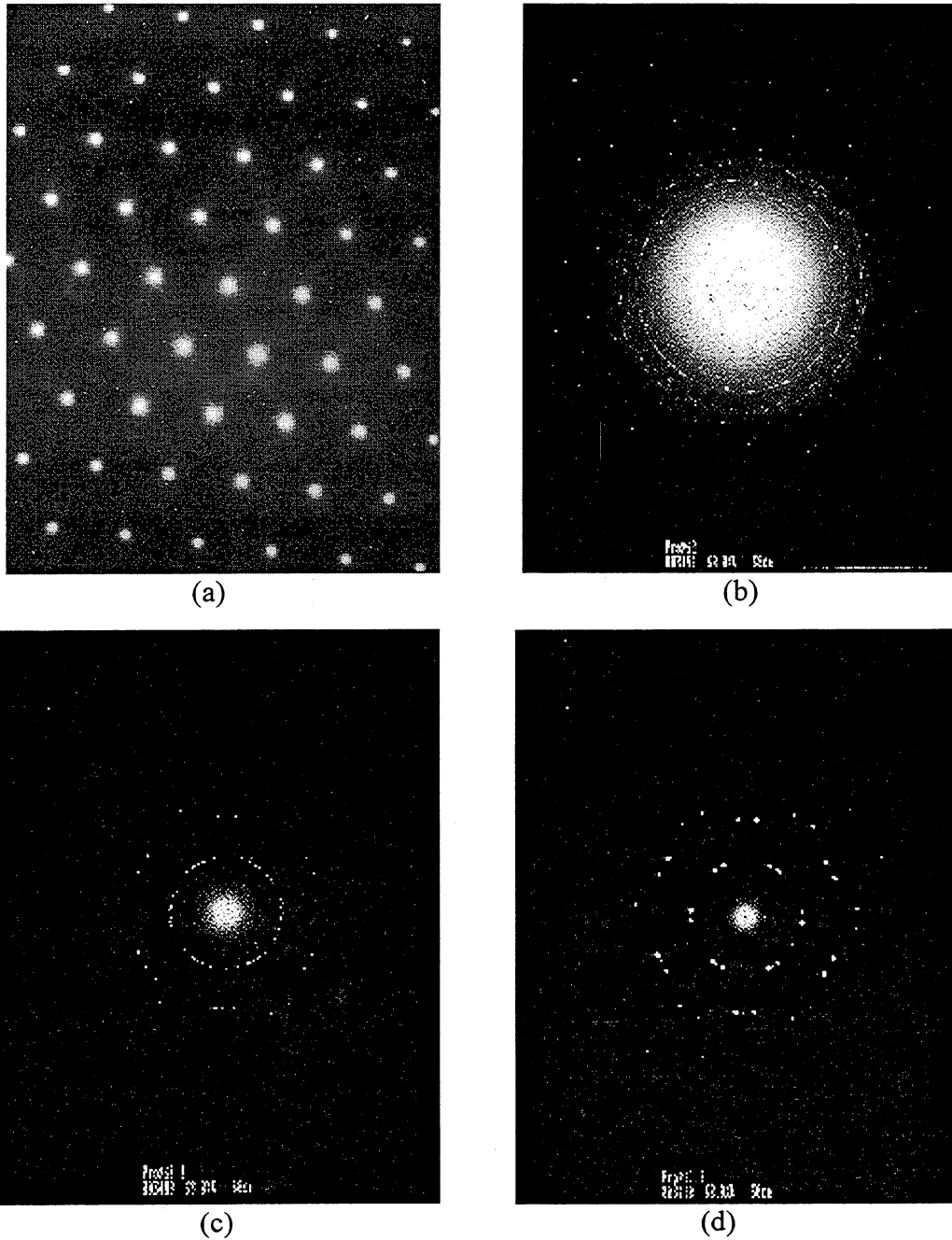


Fig. 3.2.3 Fotos de microscopia de difração de elétrons em amostra de 2H-NbS₂ (a) não intercalada, e (b), (c) e (d) intercalada, com diâmetros de feixe de 300μm, 100μm e 20μm, respectivamente.

3.3 Intercalação de Cátions Hexilamínio

O ciclovoltamograma mostrado abaixo, fig. 3.3.1, corresponde ao processo de intercalação eletroquímica de cátions hexilamínio na matriz lamelar 2H-NbS₂. Durante o processo de redução, o potencial foi varrido de -0,23V a -0,55V. Neste ponto foi invertido, dando início ao processo de oxidação, retornando a -0,23V. A velocidade de varredura foi de 7 μ V/s.

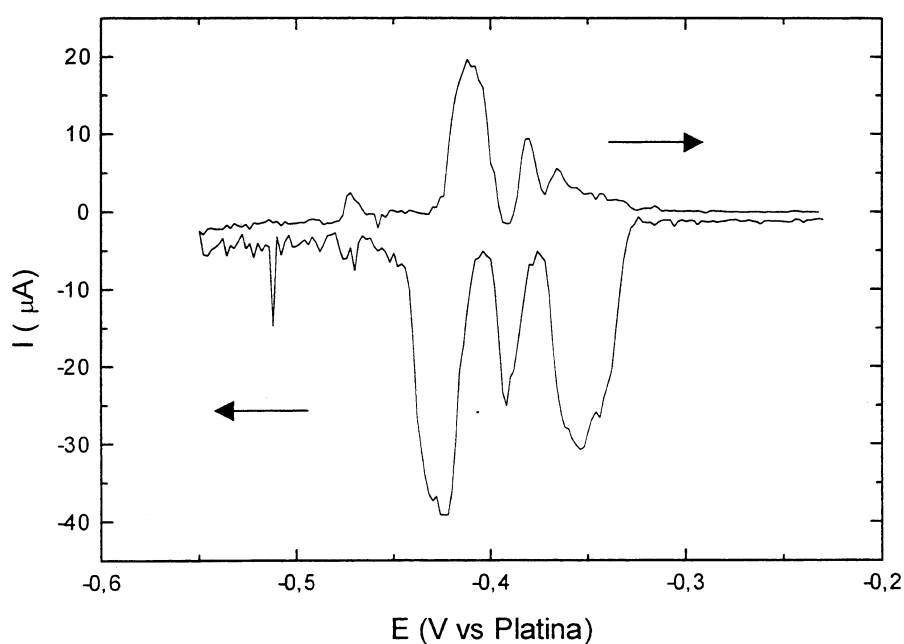
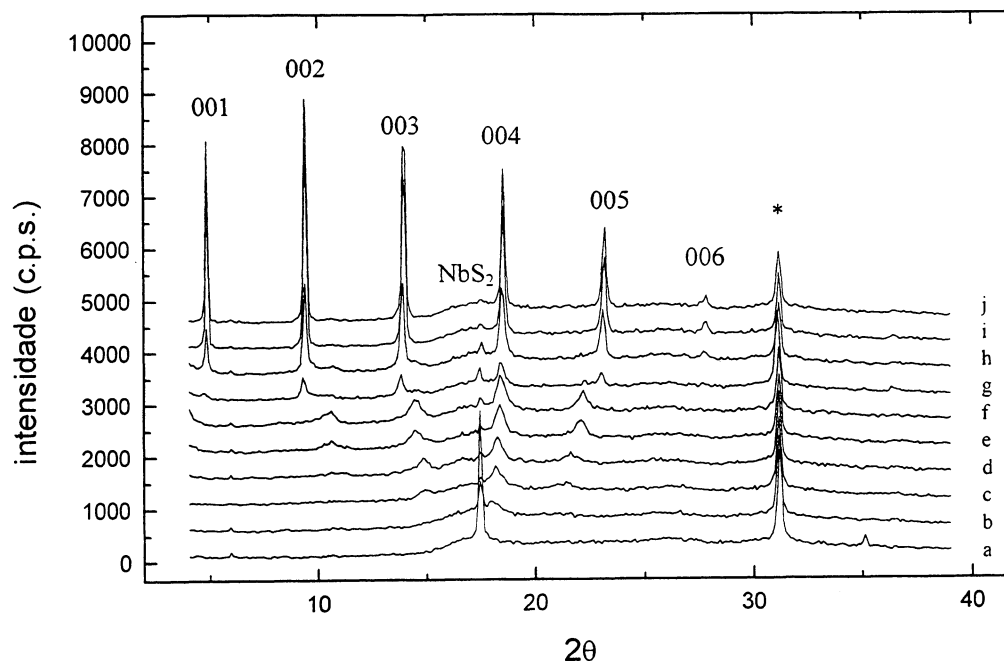
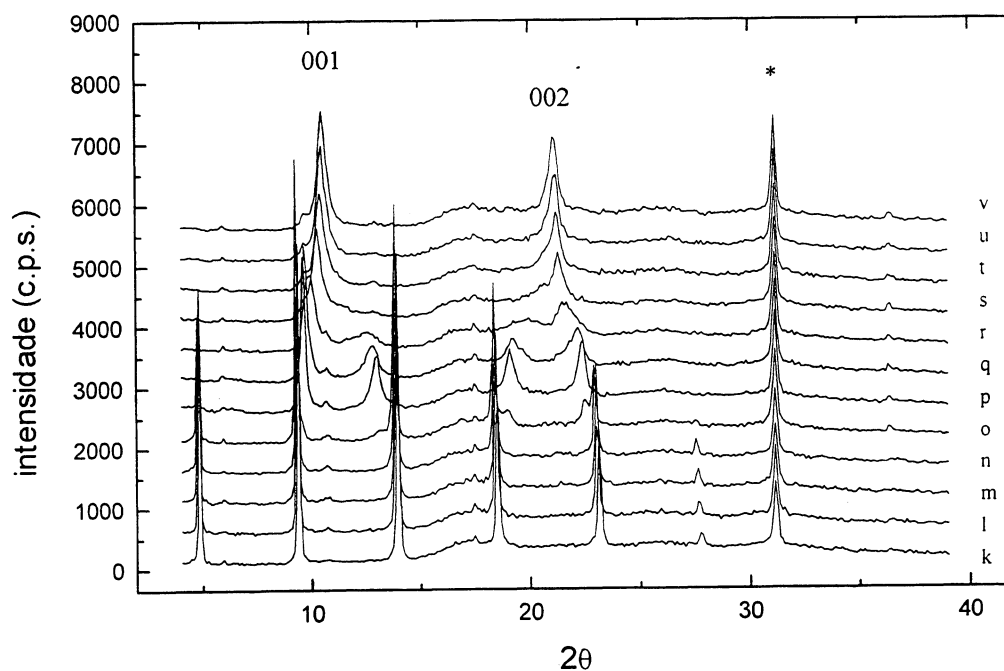


Fig. 3.3.1 Ciclovoltamograma do processo de intercalação eletroquímica de cátions hexilamínio na matriz hospedeira 2H-NbS₂. Velocidade de varredura de 7 μ V/s. O sentido da varredura é indicado pela flecha, sendo da direita para a esquerda o processo de redução, e da esquerda para a direita o processo de oxidação.

As sequências de difratogramas que acompanharam o processo são apresentadas nas figuras 3.3.2 (a) e (b).



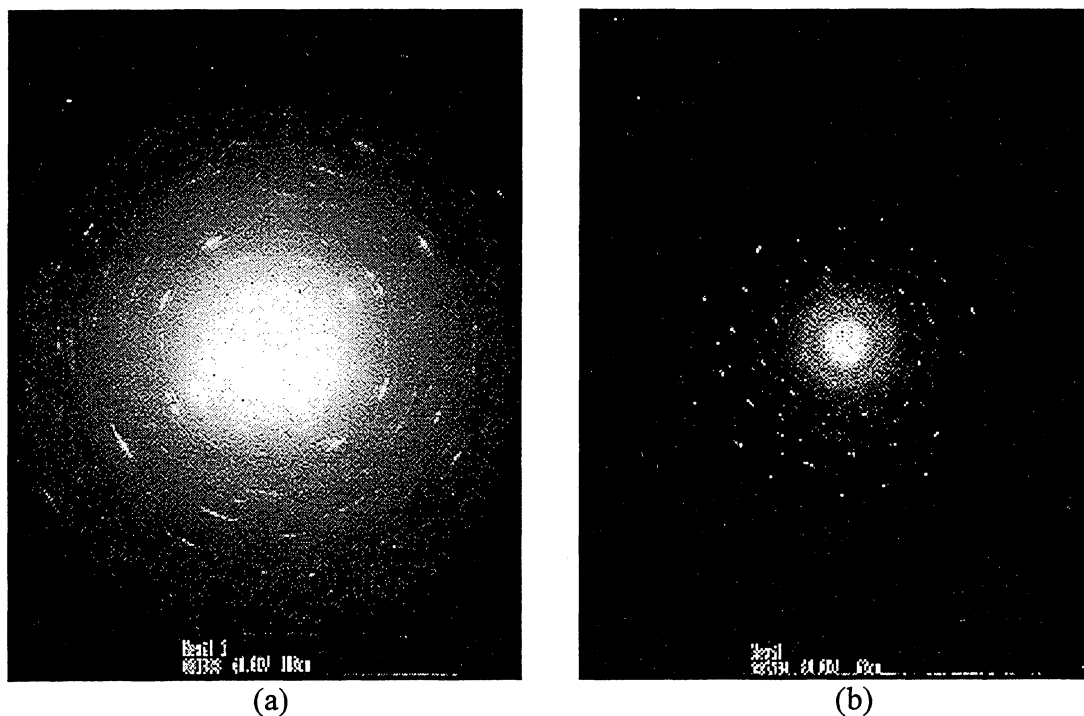
(a)



(b)

Figs. 3.3.2 Sequências de difratogramas que acompanharam a intercalação (a) durante a redução, e (b) durante a oxidação. A separação entre cada difratograma é igual a 36 min., sendo o primeiro em (a) correspondente a 2H-NbS₂. O asterisco marca o pico referente ao carbono condutor, usado como padrão interno de calibração.

As microscopias de difração feitas sobre amostras de sulfeto de nióbio intercalado com cátions hexilamínio, são apresentadas nas figs. 3.3.3 (a) e (b).



Figs. 3.3.3(a) e (b) Fotos de microscopia de difração de elétrons de amostras de 2H-NbS₂ intercaladas.

Fotos de microscopia do composto intercalado com cátions hexilamínio, foram quase impossíveis de serem tiradas, pois sempre que o feixe incidia sobre o cristalito escolhido, o mesmo degradava, provavelmente em decorrência da espessura muito fina.

4 DISCUSSÃO

4.1 Intercalação de Cátions Metilamínio

Nas figs. 3.1.2 (a) e (b), são apresentadas, respectivamente, as curvas de voltametria referentes à intercalação e desintercalação eletroquímica de cátions metilamínio hidratados na matriz 2H-NbS₂. Na figura 3.1.2 (a), nota-se a existência de um pico catódico em torno de -0.26V, com um pico pequeno em $\pm 0,20V$, enquanto que na figura (b) evidenciam-se quatro picos anódicos. Cada pico representa um evento eletroquímico associado ao processo de intercalação, por isso, a existência de quatro picos de oxidação para um principal de redução, sugere que o pico catódico está encobrindo reações que podem estar ocorrendo em potenciais próximos.

A sequência de difratogramas, resultantes do processo de redução, fig. 3.1.3 (a), mostra a evolução estrutural do 2H-NbS₂ durante o processo de intercalação, partindo da fase pura da matriz. As reflexões em torno de 31° são correspondentes ao carbono condutor usado para fixar o sulfeto de nióbio em pó, que foi usado, em todas as difratometrias, como padrão interno de calibração. Nesta sequência, observa-se o desaparecimento gradual do pico correspondente à matriz 2H-NbS₂, concomitantemente ao surgimento de dois picos laterais largos e pouco intensos. Uma observação surpreendente em relação a esses picos, é o fato de que um surge em um ângulo de espalhamento maior e o outro, em um ângulo menor. Considerando-se a orientação preferencial dos cristais, espera-se que qualquer reflexão que venha a surgir, seja decorrência de variações nas distâncias interlamelares, ao longo do eixo “c”. Dessa forma, como consequência da intercalação, os picos deveriam surgir ou em ângulos mais baixos ou em ângulos mais altos, sendo relacionados a um aumento ou a uma diminuição da distância interplanar. Estes picos se afastam do pico central, à medida que o processo se dirige para o fim, e não são indexáveis até que este termine. Aqui, considera-se que o processo chegou ao fim quando não há mais variação nem em θ -2 θ nem na intensidade dos picos.

Uma possível explicação para o surgimento desses picos laterais pode ser dada em termos do mecanismo de acoplamento das lamelas. Para a rede intercalada, forças com caráter iônico-dipolar são capazes de induzir um reordenamento na rede. Este comportamento é, de certa forma, incomum, mas já foi constatado em compostos de NbS_2 intercalado com cátions de cério [61]. Como consequência deste reordenamento, ocorre um aumento na desordem da rede durante a intercalação, a qual é atribuída, principalmente, a uma distribuição não homogênea das espécies intercalantes. Entre a desordem originada pela intercalação, falhas de empilhamento podem ter sido, também, originadas, ao que o alargamento dos picos intermediários poderia ser atribuído. À medida que os cátions se ordenam e passam a ocupar sítios bem definidos, os difratogramas tendem para o ordenamento, apresentando no final, um composto indexável, com picos intensos. Nota-se, porém, que, mesmo na fase final, os picos ainda são um pouco largos, o que indicaria que o reordenamento não foi completo, e que, possivelmente, ainda existem falhas de empilhamento. Como consequência do processo de intercalação, a distância interplanar varia de $5,94\text{\AA}$, para o composto não intercalado, a $9,25\text{\AA}$.

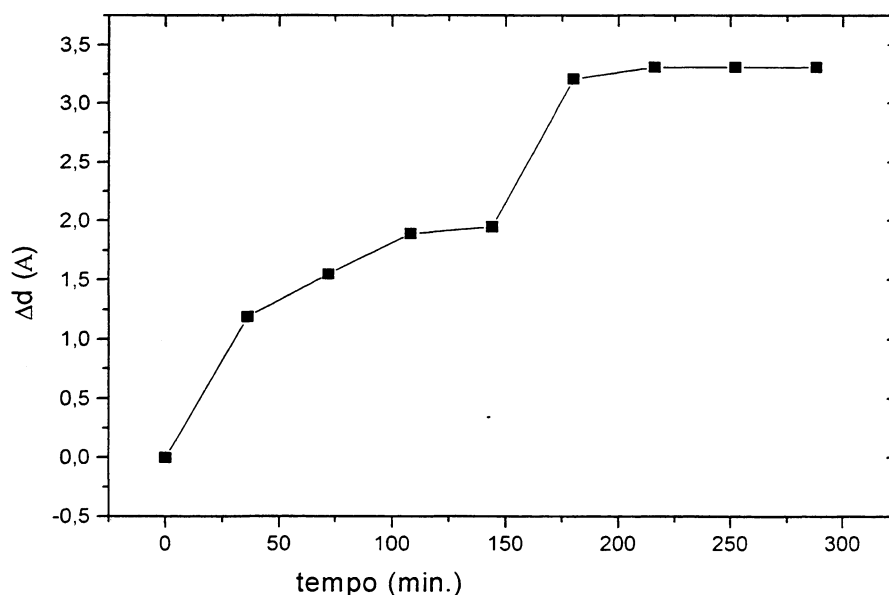


Fig. 4.1.1 Gráfico da expansão interplanar, Δd , versus tempo, em minutos, construído usando-se os valores de expansão interplanar obtidos através do primeiro pico de cada um dos difratogramas, durante o processo de intercalação.

Analisando-se o gráfico da fig. 4.1.1, pode-se dizer que a primeira reação do cristal, quando da ocorrência do primeiro pico de redução, é apenas o aumento da separação entre as lamelas. Isto pode ser inferido sabendo-se que o diâmetro da molécula neutra é de 3,34Å [34]. Sendo o primeiro valor de expansão, dado pela difratometria, de 1,19Å, não há como a lamela estar ocupada pelos cátions, que possuem diâmetro quase três vezes maior que este valor. A separação entre as lamelas aumenta, até que um valor mínimo seja atingido, ~1,95Å, o qual permite que os cátions situados próximo às bordas entrem e ocupem as lacunas de van der Waals. A expansão interplanar passa então de 1,95Å para 3,21Å, e estabiliza em 3,31Å. Considerando-se que o diâmetro da molécula neutra, como já foi dito, é de 3,34Å, e que o cátion hidratado deve ter um diâmetro um pouco menor, deduz-se que a expansão interplanar final, 3,31Å, é determinada pelo cátion intercalado posicionado paralelamente às lamelas do dicalcogeneto, como representado esquematicamente na fig. 4.1.2.

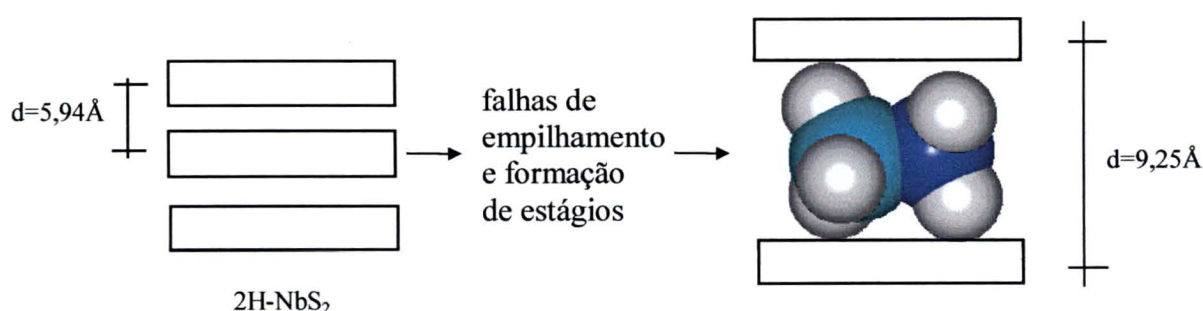


Fig. 4.1.2 Representação esquemática do cristal de NbS₂ intercalado com cátions metilamínio hidratados.

Qualquer vestígio restante do NbS₂ nos difratogramas, é atribuído a cristais que porventura tenham ficado imersos no grafite condutor quando da preparação do eletrodo.

Examinando-se a sequência de difratogramas referente à desintercalação, observa-se que não há variação angular decorrente deste processo para o primeiro pico, o que indicaria uma irreversibilidade. Mas, lembrando que existem quatro picos de oxidação para o processo de desintercalação, que nos dizem que existe alguma reversibilidade, conclui-se que a intercalação é parcialmente reversível, contrariando resultados obtidos através do uso de técnicas “ex-situ” [62]. Os picos de oxidação, são, então, associados à diminuição de concentração dos cátions intercalados, e dessa reversibilidade parcial resulta uma nova fase estável, que pode estar associada tanto à formação de ligações entre a espécie hóspede e matriz hospedeira, quanto à quantidade de defeitos gerada na matriz hospedeira pelo processo, ou à ambas as hipóteses. Já a estabilidade dessa fase, após a oxidação, pode ser causada por vários motivos, entre eles a concentração ideal do cátion intercalado e sua relação estequiométrica com moléculas de água (solvatação mais estável); a concentração ideal para a formação de superestruturas; menor repulsão eletrostática entre os íons intercalados; concentração ideal de Nb^{+3} no retículo; o correto posicionamento no sítio octaédrico intercalante; e ligações eletrostáticas entre o íon hidratado intercalado e o Nb^{+3} da rede.

Analisando as microscopias de transmissão, figs. 3.1.4 (a) e (b), pode-se ver claramente os efeitos causados pela intercalação no cristal. Macroscopicamente, evidencia-se a formação de defeitos, com pequenas regiões, aparentemente, não afetadas.

As micrografias de difração confirmam esta observação. Se a área observada no cristal for grande, como na fig. 3.1.5(b), tem-se a impressão de que a intercalação destrói completamente as lamelas no cristal. Mas verifica-se que, à medida que a área observada é diminuída, figs. 3.1.5(c) e (d), o caráter cristalino para pequenas regiões é mantido. Devido ao ordenamento apresentado pelos pontos de difração, infere-se que os cátions intercalados se arranjam de maneira ordenada nas lacunas de van der Waals, formando uma super-rede adicional.

Interessantes, no entanto, são as reflexões que podem ser observadas, quando comparadas com a micrografia do cristal não intercalado, fig. 3.1.5(a), que indicam uma provável rotação sofrida pelas lamelas do cristal. Essa característica também é observada

em outras micrografias, sendo o ângulo de rotação sempre o mesmo e igual a 13° . Além disso, outro fato interessante, é o que pode ser visto na figura 3.1.5 (d), quando esta micrografia é comparada com a micrografia mostrada na fig. 3.2.3(a). Nota-se que, além das reflexões correspondentes à fase hexagonal do cristal não intercalado, reflexões extras são observadas. Estas reflexões extras são em número de cinco, e, como pode ser observado na figura 4.1.3, se localizam a meio caminho entre as reflexões da matriz hospedeira, acusando a formação de uma superestrutura, do tipo $\cong 2a \times 2a$, onde “a” é o parâmetro de rede da matriz hexagonal. Os novos parâmetros de rede medidos a partir das micrografias são $a^* = b^* = 6,56 \text{ \AA}$ e $c^* = 9,25 \text{ \AA}$, e os parâmetros de rede da matriz hexagonal original são $a = b = 3,28 \text{ \AA}$ e $c = 5,94 \text{ \AA}$.

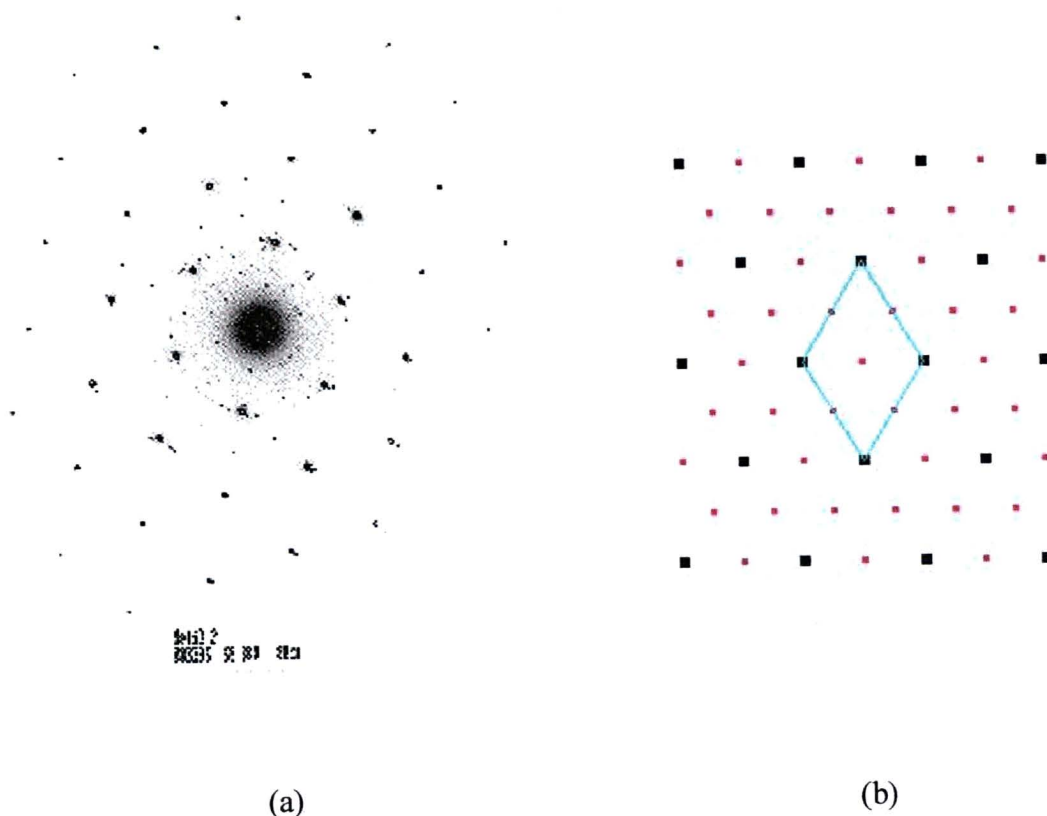


Fig. 4.1.3 Microscopia de difração mostrando a formação de uma super-rede do tipo $2a \times 2a$, e (b) sua respectiva representação esquemática.

4.2 Intercalação de Cátions Propilamínio

Na curva voltamétrica correspondente à intercalação de cátions propilamínio no 2H-NbS₂, fig. 3.2.1 (a), observa-se, predominantemente, dois picos de redução, em -0,17V e -0,21V. Pode-se notar, porém, a existência de um “ombro” à esquerda do primeiro pico, em torno de -0,18V, que se deduz ser outro pico de redução, parcialmente encoberto pelo primeiro por ocorrerem em potenciais muito próximos. Esta suposição é confirmada, quando se olha para o voltamograma correspondente ao processo de oxidação da matriz intercalada, fig. 3.2.1 (b), que apresenta três picos em, aproximadamente, -0,1V, -0,077V e -0,056V. Também observa-se que os picos de oxidação são menos intensos, e que a área sob eles é menor que a área sob os picos de redução, indicando que menos carga foi transferida neste processo, evidenciando, para este caso também, uma parcial reversibilidade.

A evolução estrutural do sistema, decorrente da intercalação, pode ser vista na seqüência de difratogramas mostrada na fig. 3.2.2(a). Nesta seqüência, de forma semelhante ao que ocorre no caso de intercalação de cátions metilamínio, surgem dois picos laterais ao pico correspondente ao 2H-NbS₂. Tais picos também são largos e de baixa intensidade, e da mesma maneira, se afastam do pico referente ao 2H-NbS₂ à medida que a intercalação evolui, até assumirem uma posição final, onde assumem valores de distância interplanar iguais a 9,60Å e 4,83Å. Estes picos podem, então, nesta fase, ser indexados como sendo as reflexões de Bragg dos planos (001) e (002) do cristal intercalado. A fase final evidencia o reordenamento do cristal, pelo menos ao longo da direção perpendicular às lamelas.

As expansões causadas na matriz intercalante, devido à redução da mesma, são apresentadas na figura 4.2.1. Do mesmo modo que para a intercalação de cátions metilamínio, observa-se que, primeiramente, ocorre uma expansão interlamelar, sem que haja intercalação. Esta separação aumenta, gradativamente, a partir de $\Delta d = 1,55\text{\AA}$ até chegar em 2,3Å, quando “salta” para 3,66Å. Este último valor corresponde à expansão atingida quando do final do processo de intercalação. Sabendo-se que o diâmetro do cátion

propilamínio é $3,6\text{\AA}$ [60], da mesma maneira que na seção anterior, chega-se à conclusão de que os cátions hidratados intercalados, da mesma forma que os cátions metilamínio, alojam-se paralelamente às lamelas, em monocamadas, o que está representado esquematicamente na fig 4.2.2. Este valor para a separação interlamelar, $\Delta d = 2,3\text{\AA}$, aparentemente, permite o início do processo, e neste momento, os cátions, localizados próximo às bordas, entram e se acomodam nas lacunas de van der Waals.

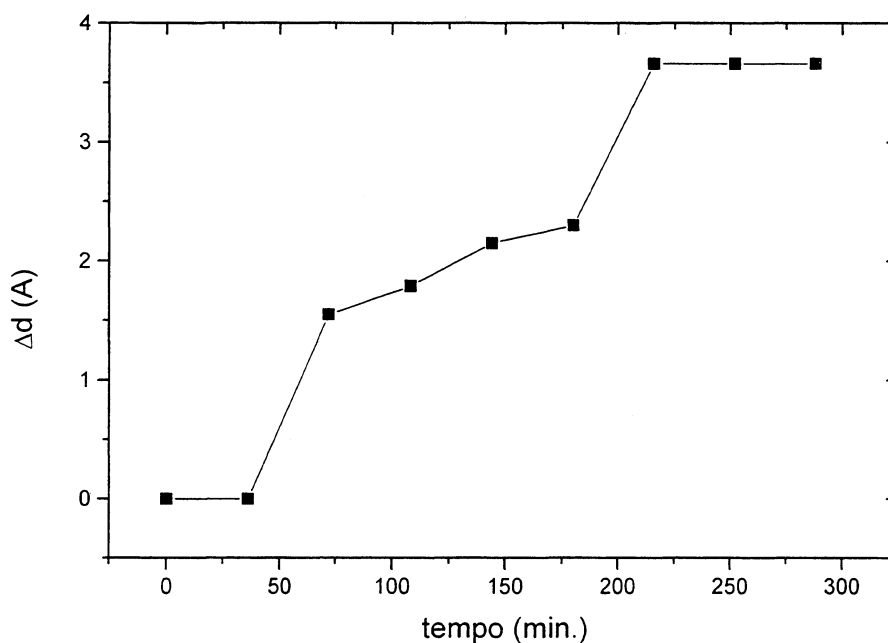


Fig.4.2.1 Gráfico da expansão interplanar, Δd , versus tempo, em minutos, construído usando-se os valores de expansão interplanar obtidos através do primeiro pico de cada um dos difratogramas, durante o processo de intercalação.

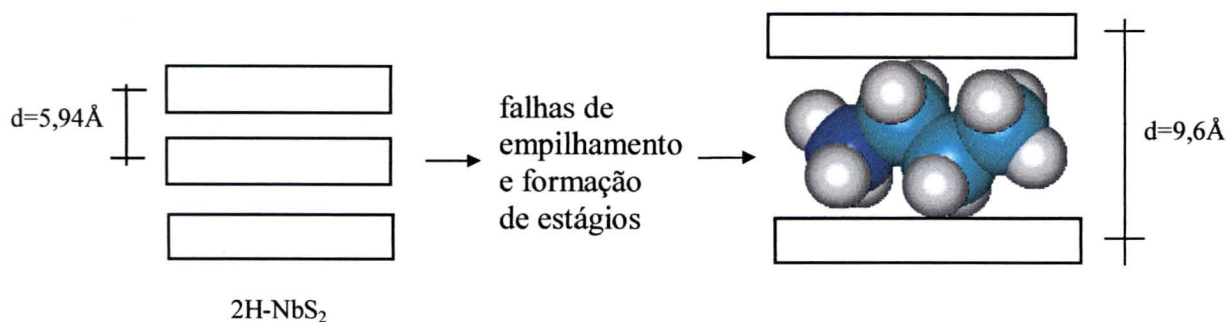


Fig. 4.2.2 Representação esquemática do NbS_2 intercalado com o cátion propilamínio.

Na sequência de difratogramas apresentada na fig. 3.2.2(b), verifica-se a reversibilidade parcial do processo. Quando a varredura de potencial é feita no sentido inverso, ou seja, quando da desintercalação, os difratogramas correspondentes mostram que os picos permanecem em suas posições angulares. Isto confirma a hipótese, dada inicialmente ao analisar-se as voltametrias, de que a intercalação é parcialmente reversível. Como para os cátions metilamínio, os picos de oxidação são associados apenas à redução na concentração dos cátions entre as lamelas. O sulfeto não é recuperado, e qualquer tentativa de se forçar a retirada dos cátions intercalados que possam ter permanecido nos espaços interlamelares, fazendo o potencial de oxidação variar até que ocorresse evolução de hidrogênio, resulta na total destruição do cristal, o que é um forte indício de que, realmente, ligações entre as espécies hóspedes e a matriz hospedeira se formaram.

Sendo o comportamento do NbS_2 intercalado com cátions propilamínio tão semelhante ao comportamento do composto intercalado com cátions metilamínio, espera-se que o mesmo comportamento também seja verificado através de microscopia eletrônica.

Para este caso, também verifica-se a ordem crescente, à medida que a área analisada no cristal diminui, figs. 3.2.3(a), (c) e (d). Também, como no caso das amostras intercaladas com cátions metilamínio, observam-se as reflexões que seriam decorrentes da rotação das lamelas no cristal, com um ângulo de rotação de 11° . Além disso, também são observadas as reflexões extras nas micrografias feitas na amostras intercaladas, indicando a formação de uma superestrutura, figura 4.2.3, neste caso, do tipo $\cong a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$, onde “a” é o

parâmetro de rede da matriz hexagonal. Os novos parâmetros de rede medidos são $a^* = b^* = 5,51 \text{ \AA}$, e os parâmetros de rede da matriz hexagonal são $a = b = 3,28 \text{ \AA}$ e $c = 9,6 \text{ \AA}$.

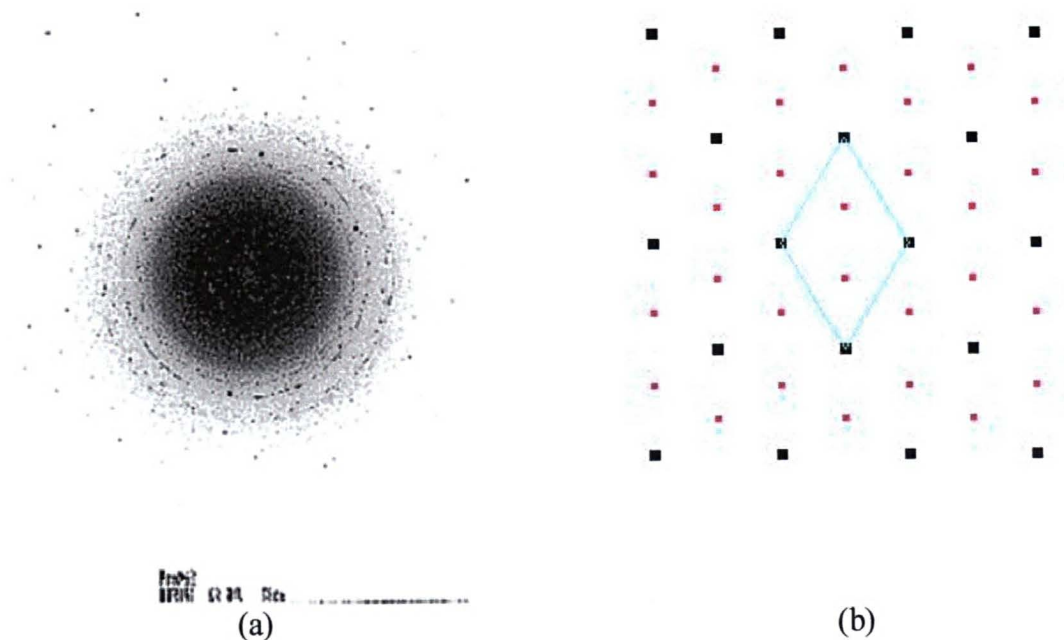


Fig. 4.2.3 (a) Microscopia de difração de elétrons, mostrando a formação de uma super-rede do tipo $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$, e, (b) sua respectiva representação esquemática.

4.3 Intercalação de Cátions Hexilamínio

Na intercalação eletroquímica, acompanhada por ciclovoltametria, de $2H-NbS_2$ com cátions hexilamínio hidratados, apresentada na fig. 3.3.1, foram observados três picos na etapa de redução, em $-0,35V$, $-0,39V$ e $-0,42V$, e três na etapa de oxidação, em $-0,41V$, $-0,38V$ e $-0,36V$. O que evidencia a parcial reversibilidade do processo, é a diferença entre

as áreas sob os picos de redução e de oxidação. Enquanto o menor pico de redução atinge um máximo de corrente em torno de $25\mu\text{A}$, o maior pico de oxidação não chega a $20\mu\text{A}$. Além disso, praticamente, não há um terceiro pico de oxidação associado ao primeiro de redução, indicando que esta irreversibilidade está associada a este primeiro pico de redução. Como já foi discutido anteriormente, acredita-se que esta parcial reversibilidade está associada à formação de ligações entre o cátion intercalado e a matriz hospedeira.

O comportamento estrutural do cristal, devido à intercalação, também é bastante semelhante ao observado nos casos anteriores. A não ser pela quantidade de picos existentes na sequência mostrada na fig. 3.3.2 (a), o comportamento é o mesmo. Logo após o início do processo de redução, surgem picos largos e de baixa intensidade, característicos de uma estrutura desordenada. Também nota-se que esta desordem é apenas temporária, pois, como pode ser visto no difratograma final, com o término da intercalação, a ordem é restabelecida, e a nova configuração apresenta picos mais estreitos e intensos, que podem ser indexados como sendo as reflexões (00l), para $l = 1, 2, 3, 4, 5$ e 6. A predominância das reflexões (00l) nos padrões é, como já foi comentado, devido à tendência dos materiais lamelares de adotar uma orientação preferencial.

A variação do espaçamento interplanar da rede, causado pela intercalação, durante o processo de redução, é dada na figura 4.3.1. Observa-se na figura, que os valores das expansões variam abruptamente, iniciando-se em 1\AA . Como a molécula possui um diâmetro de, aproximadamente $4,0\text{\AA}$ [61], deduz-se que o primeiro pico de redução, antes de ser responsável pela intercalação, o é pela separação inicial das lamelas. Uma vez atingida a separação mínima, os átomos podem entrar e difundir para as lacunas de van der Waals. O cristal, então, atinge um valor de expansão interplanar de $3,88\text{\AA}$, muito próximo de $4,0\text{\AA}$, de onde infere-se que as moléculas estão arranjadas em monocamadas, paralelamente ao plano cristalino basal. Observa-se, então, que a expansão abruptamente varia de $3,88\text{\AA}$ a $15,77\text{\AA}$, não sendo nenhum valor intermediário observado. Para esta expansão de $15,77\text{\AA}$, deduz-se que as moléculas devem estar arranjadas entre as lamelas de maneira a formar uma dupla camada, pois o comprimento da cadeia orgânica do cátion hexilamínio hidratado, calculado usando-se o programa Alchemy II (Tripos Associates Inc.,

1988) [25], é de $8,8\text{\AA}$. Se as moléculas estivessem dispostas uma sobre a outra, o espaçamento resultante seria de $17,6\text{\AA}$, portanto maior que o “medido”. A partir desses pressupostos, deduz-se que os cátions estão uns sobre os outros, com uma inclinação de $63,6^\circ$ com o eixo das lamelas.

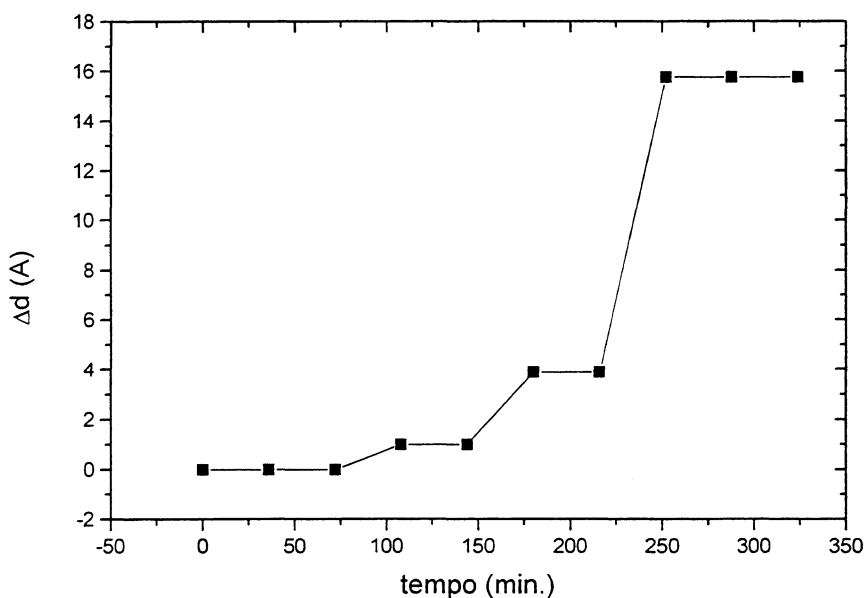


Fig.4.3.1 Gráfico da expansão interplanar, Δd , versus tempo, em minutos, construído usando-se os valores de expansão interplanar obtidos através do primeiro pico de cada um dos difratogramas, durante o processo de intercalação.

A sequência de difratogramas apresentada na figura 3.3.2 (b), confirma que a reversibilidade do processo de intercalação de cátions hexilamínio é apenas parcial. Com o início da retirada dos cátions dos espaços interlamelares, os picos antes indexáveis, deixam de sê-lo, ao caminharem, através da formação de uma mistura de fases e estágios, para uma nova configuração que apresenta apenas dois picos, ainda largos e de pouca intensidade. Esta trajetória também é caracterizada por variações bruscas no espaçamentos interplanares. Como pode ser visto na figura 4.3.2, a expansão causada pelo processo de desintercalação cai, abruptamente, de $15,77\text{\AA}$ para $4,89\text{\AA}$, ou seja, passa da situação de dupla camada inclinada com um ângulo de $63,6^\circ$ com relação ao plano das lamelas, para

uma situação de, praticamente, monocamada. À medida que o potencial varrido se torna mais positivo, as moléculas, provavelmente pela diminuição da concentração das espécies entre as lamelas, aparentemente se redistribuem dentro das lacunas de van der Waals e alcançam uma situação de estabilidade, que apresenta uma expansão de $3,94\text{\AA}$. Valor, este, que está de acordo com o encontrado na literatura [25].

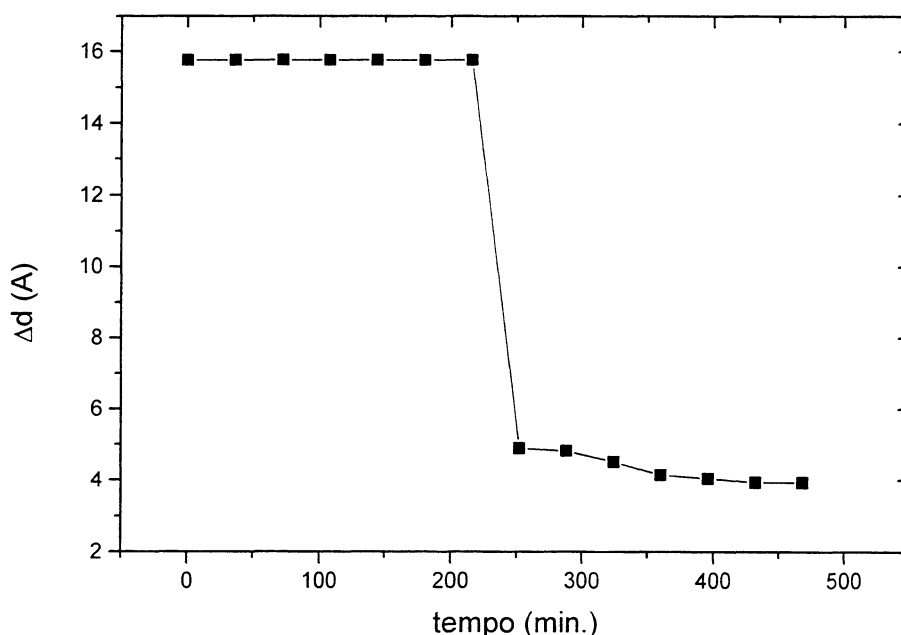


Fig.4.3.2 Gráfico da expansão interplanar, Δd , versus tempo, em minutos, construído usando-se os valores de expansão interplanar obtidos através do primeiro pico de cada um dos difratogramas, durante o processo de desintercalação.

Para essa nova fase os picos assumem novos valores de distância interplanar, a saber $9,88\text{\AA}$ e $4,91\text{\AA}$, e correspondem às reflexões dos planos (001) e (002). A distância interplanar do 2H-NbS_2 , $5,94\text{\AA}$, diminuída de $9,88\text{\AA}$, fornece o valor da expansão causada pela intercalação, que é $\Delta d = 3,94\text{\AA}$. Como o diâmetro da cadeia carbônica do cátion é, aproximadamente, $4,0\text{\AA}$ [61], conclui-se que, após a desintercalação, os cátions que restaram ocupando as lacunas de van der Waals se encontram intercalados paralelamente às lamelas. As posições assumidas pelos cátions dentro da matriz, são mostradas, para todas as fases, na fig. 4.3.3.

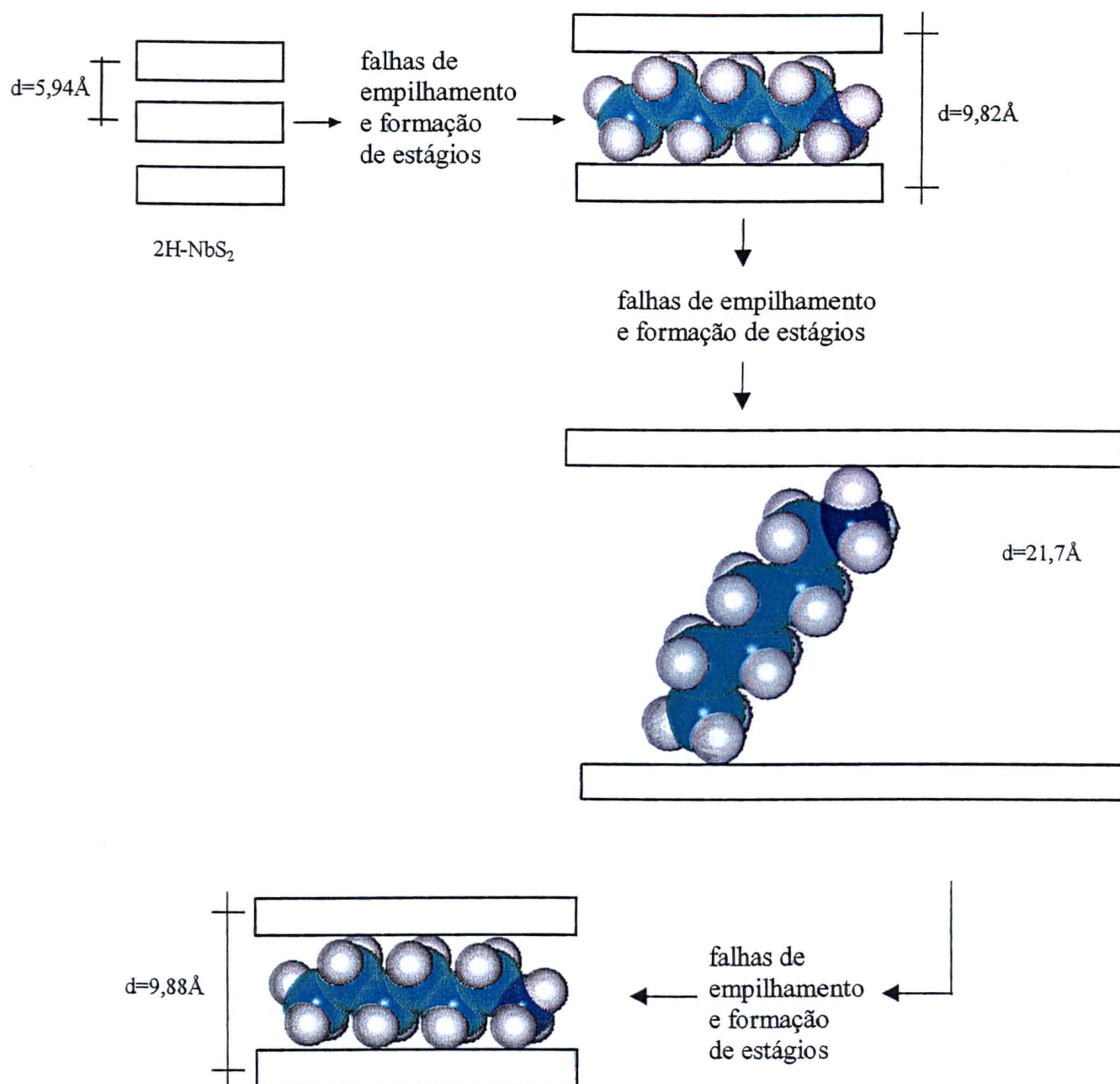


Fig. 4.3.3 Representação esquemática das posições assumidas pelos cátions hexilamínio durante e após o processo de intercalação e desintercalação.

As amostras intercaladas também foram examinadas por difração de elétrons, e pode-se ver que para uma área analisada maior, fig. 3.3.3(a), o padrão policristalino é predominante. Já na micrografia feita sobre uma região menor que a primeira, fig. 3.3.3.(b), nota-se que, como observado nas seções anteriores, a ordem se mantém. Nessa foto também pode-se ver a superestrutura resultante da intercalação e do ordenamento dos cátions entre as lamelas do NbS₂. Também foram observadas micrografias que apresentavam rotação das lamelas, e, em todas elas, o ângulo de rotação de uma lamela sobre a outra é de 21°. A superestrutura apresentada por este novo composto pode ser caracterizada como sendo do tipo $\cong a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$, figura 4.3.4, sendo “a” o parâmetro de rede da célula unitária hexagonal, original do 2H-NbS₂. Os parâmetros de rede da nova célula unitária, obtidos por difração de elétrons, são $a^* = b^* = 5,38\text{\AA}$ e $c^* = 21,7\text{\AA}$, e os valores da célula unitária hexagonal original são $a = b = 3,28\text{\AA}$ e $c = 5,94\text{\AA}$, também obtidas por difração de elétrons.

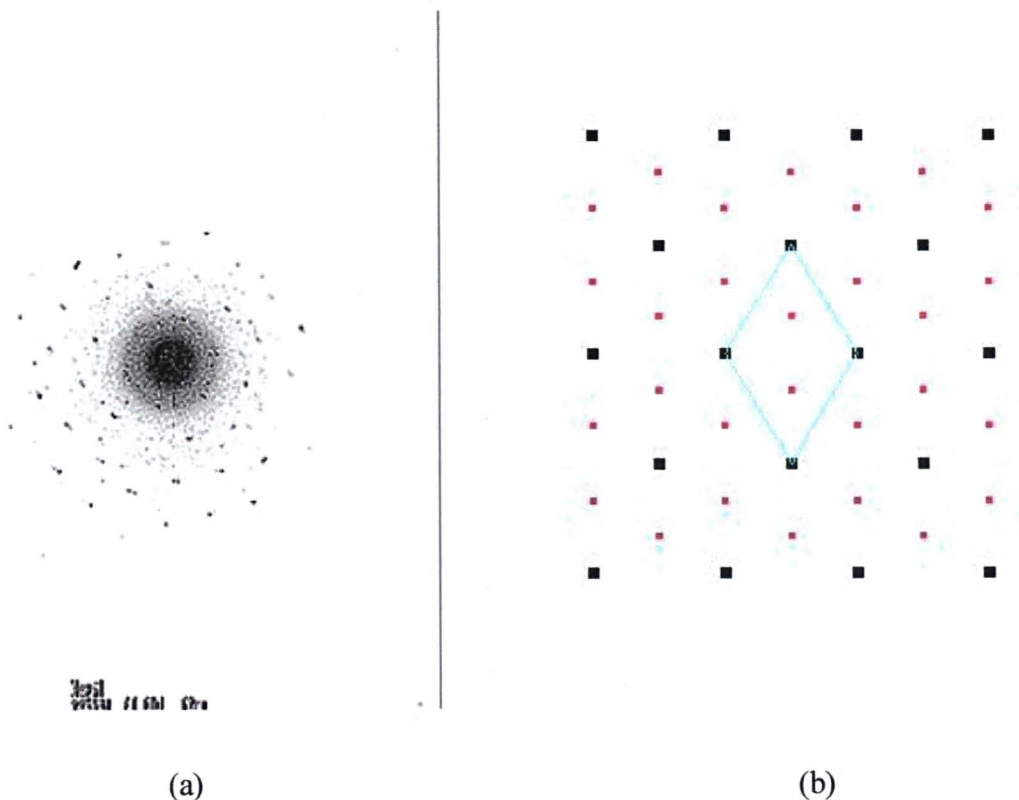


Fig. 4.3.4 (a) Microscopia de difração de elétrons, mostrando a formação de uma superestrutura do tipo $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$, e, (b) sua respectiva representação esquemática.

5 CONCLUSÃO

O composto formado pela intercalação eletroquímica do 2H-NbS₂ pelo cátion metilamínio hidratado, sofreu uma expansão interplanar de 3,31Å. Este valor foi obtido por difratometria de raios-x, e está em boa concordância com o valor apresentado na literatura [34], de 3,34Å, para a molécula neutra, obtido através de métodos químicos. Através do valor desta expansão, conclui-se que esta distância é determinada pelo cátion, o qual se encontra posicionado em monocamada entre as lacunas de van der Waals, paralelamente ao plano basal do cristal.

Através das micrografias de MET e difração, pode-se ver que este processo gera defeitos no cristal, mas que a ordem se mantém para pequenas regiões, estando os cátions intercalados arranjados ordenadamente entre as lamelas. Também foi observado que, como consequência do processo, uma superestrutura do tipo $\cong 2a \times 2a$ se formou, onde “a” é o parâmetro de rede da matriz hexagonal.

Como não houve modificação no valor do espaçamento interplanar, como resultado da oxidação, os quatro picos são associados apenas à mudança de concentração dos cátions entre as lamelas, sendo isto um indicativo da reversibilidade parcial da intercalação.

O valor da expansão interplanar, determinada por difratometria de raios-x, para o composto formado pela intercalação de cátions propilamínio no 2H-NbS₂, foi de 3,36Å. Este valor concorda com valores obtidos na literatura [62], de 3,6Å, encontrados através do uso de métodos eletroquímicos “ex-situ”. Deste modo, conclui-se que a expansão gerada pela intercalação é decorrente do posicionamento dos cátions entre as lamelas, que é paralelo ao plano basal do cristal, em monocamada.

Pelas micrografias de difração, verifica-se que o comportamento do NbS₂ intercalado com cátions propilamínio é semelhante ao comportamento do cristal intercalado com cátions metilamínio, sendo a ordem dos cátions verificada, à medida que a área analisada é diminuída. Para este composto, as reflexões extras observadas nas micrografias do cristal intercalado com cátions metilamínio, também são encontradas, mostrando a formação de uma superestrutura do tipo $\cong a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$, em decorrência do ordenamento dos cátions entre as lamelas.

Neste caso também não há variação no espaçamento interplanar decorrente do processo de oxidação, sendo os três picos de oxidação associados à mudanças na concentração das espécies que ocupam os espaços interlamelares. Também encontram-se indícios de que fortes ligações se formam entre as moléculas intercaladas e a matriz hospedeira, já que a tentativa de se forçar a retirada das espécies das lacunas de van der Waals resultou em destruição total do cristal.

Para os compostos resultantes do processo de intercalação eletroquímica de cátions hexilamínio no $2H-NbS_2$, foram verificadas duas fases. A primeira, decorrente do processo de redução, apresentou uma expansão interplanar de $15,77\text{\AA}$, que comparada ao comprimento da cadeia orgânica do cátion, $8,8\text{\AA}$, levaram à conclusão de que as moléculas estão arranjadas umas sobre as outras, formando uma dupla camada, com um ângulo de inclinação de $63,6^\circ$ com o plano basal. A segunda fase, atingida após o término do processo de oxidação, apresentou uma expansão interplanar de $3,94\text{\AA}$. Sendo o diâmetro da cadeia carbônica do cátion aproximadamente $4,0\text{\AA}$, conclui-se que, quando a concentração das espécies foi reduzida, as moléculas assumiram uma conformação de monocamada, posicionadas paralelamente ao plano basal do cristal.

A microscopia de difração de elétrons evidenciam a formação de uma superestrutura do tipo $\cong a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$, decorrente do ordenamento dos cátions nas lacunas de van der Waals.

E, por último, confirmou-se que as fases obtidas por síntese química são as fases estáveis obtidas no processo de oxidação eletroquímica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Winter, M., Besenhard, J.O., Spahr, M.E., Novák, P., *Adv. Mater.*, **10**, 10 (1998).
- 2) Weller, M.T., *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York (1994).
- 3) Friend, R.H., Yoffe, A. H., *Advances in Physics*, **36**, 1 (1987).
- 4) O'hare, D., *Inorganic Materials, Inorganic Intercalation Compounds*, eds. D. W. Bruce, D. O'hare, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (1992).
- 5) Potel, P. M., Chevrel, R., Sergent, M., *Acta Crystallographica*, **B36** (1980).
- 6) Schöllhorn, R., *Progress in intercalation Research*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1994).
- 7) Hebard, A. F., Rosseinsky, M. J., Fleming, R. M., Murphy, D. W., Glarum, S. H., Palstra, T. T. M., Ramires, A. P., Kostan, A. R., *Nature*, **350** (1991).
- 8) Schöllhorn, R., *Physics of Intercalation Compounds*, Preceedings of the International Conference, Trieste, Italy, July 6-10 (1981). Eds. L. Pietronero e E. Tosatti, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- 9) Wittingham, M. S., Chianelli, R. R., *Journal of Chemical Education*, **57**, 8 (1980).
- 10) Wittingham, M.S., *Science*, **192** (1976).

- 11) Wilson, J. A., Yoffe, A. D., The Transition Metal Dichalcogenides – Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties, *Adv. Phys.*, **18**, 73 (1969).
- 12) Lieth, R. M. A., Therhell, J. C. J. M., *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures*, vol. 1. *Transition Metal Dichalcogenides*. Ed. R. M. A. Lieth, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1977).
- 13) Trigunayat, G. C., Verma, A. R., *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures*, vol. 2. *Polytypism and Stacking Faults in Crystals with Layer Structure*. Ed. F. Lévy, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1976).
- 14) Subba Rao, G. V., Shafer, M. W., *Intercalated Layered Materials*, vol. 6, *Intercalation in Layered Transition Metal Dichalcogenides*, Ed. F. Lévy, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands (1979).
- 15) Wypych, F., *Compostos de Intercalação em Dicalcogenetos de Nióbio e Tântalo*, Dissertação de Mestrado, PUC-RJ, (1988).
- 16) Witthigham, M. S., *Prog. Solid St. Chem.*, **12** (1978).
- 17) Clerk, D. G., Poshusta, R. D., Hess, A. C., *J. Phys. Chem.*, **100**, 39 (1996).
- 18) van Laar, B., Rietveld, H. M., Ijdo, D. J. W., *J. Solid St. Chem.*, **3** (1971).
- 19) Schöllhorn, R., *Intercalation Compounds. Inclusion Compounds, Structural Aspects of Inclusion Compounds Formed by Inorganic and Organometallic Host Lattices*. Ed. Academic Press (1984).
- 20) Lepienski, C. M., Meruvia, M. S., Veiga, W., Wypych, F., *J. Mat. Res.*, **15**, 10 (2000).

- 21) Kautek, W., Gerischer, H., Tributsch, H. J., *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, **127**, 11 (1980).
- 22) Sarma, H., Ghorayeb, A., Nulsen, S., Friend, R. H., *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **14** (1981).
- 23) Boswell, F. W., Yacobi, B. G., Corbett, J. M., *Mat. Res. Bull.*, **14** (1979).
- 24) Subba Rao, G. V., Tsang, J. C., *Mat. Res. Bull.*, **9** (1974).
- 25) Wypych, F., Gomes, M. A. B., Denicoló, I., Adad, L. B., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 8 (1996).
- 26) Omluo, W. P. F. A. M., Jellinek, F., *J. Less-Common Metals*, **20** (1970).
- 27) Bourdillon, A. J., Pettifer, R. F., Marseglia, E. A., *Physica* **99B** (1980).
- 28) Gerards, A. G., Roede, H., Haonge, R. J., Boukamp, B. A., Wiegers, G. A., *Synthetic Metals*, **10** (1984).
- 29) van den Berg, J. M., Cossee, P., *Inorganica Chimica Acta*, (1968).
- 30) Voorhoeve, J. M., van den Berg, N., Robbins, M., *J. Solid State Chemistry*, **1** (1970).
- 31) Dines, M. B., *Science*, **188** (1975).
- 32) Price, S. J., Evans, J. S. O., Francis, R. J., O'hare, D., *Adv. Mater.*, **8**, 7 (1996).
- 33) Nakamuta, Y., Watanabe, T., Aoki, R., *Synthetic Metals*, **6** (1983).

- 34) Molitor, M., Müller-Warmuth, W., Spieß, H. W., Schöllhorn, R., *Z. Naturforsch.*, **38a** (1983).
- 35) Boller, H., Blaha, H., *J. Solid St. Chem.*, **45** (1982).
- 36) Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Casal, B., Galván, J. C., *Adv. Mater.*, **7**, 2 (1995).
- 37) Oriakhi, C. O., Nafshun, R. L., Lerner, M. M., *Mat. Res. Bull.*, **31**, 12 (1996).
- 38) Gamble, F. R., DiSalvo, F. J., Klemm, R. A., Geballe, T. H., *Science*, **168** (1970).
- 39) Jacobson, A. L., *Intercalation Chemistry, Organic and Organometallic Intercalation Compounds of the Transition Metal Dichalcogenides*, Eds. M. S. Whittingham, A. L. Jacobson, Academic Press, Inc., New York (1982).
- 40) Gamble, F. R., Osiecki, J. H., Cais, M., Pisharody, R., DiSalvo, F. J., Geballe, T. H., *Science*, **174** (1971).
- 41) Whittingham, M. S., *Mat. Res. Bull.*, **9** (1974).
- 42) Lerf, A., Schöllhorn, R., *Inorganic Chemistry*, **16**, 11 (1977).
- 43) Röder, U., Müller-Warmuth, W., Schöllhorn, R., *J. Chem. Phys.*, **70(06)**, 15 (1979).
- 44) Müller-Warmuth, W., *Progress in Intercalation Research*, Ed. W. Müller-Warmuth e R. Schöllhorn, *Structure, Bonding, Dynamics: NMR Studies*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1994).
- 45) Lerf, A., Burkert, P., Besenhard, J. O., Schöllhorn, R., *Z. Naturforsch.*, **32b** (1977).

- 46) Schlögel, R., *Progress in Intercalation Research, Graphite- A Unique Host Lattice*, Ed. W. Müller-Warmuth e R. Schöhlhorn, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (1991).
- 47) Colombet, P., Cajipe, V., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **26**, 255 (1989).
- 48) Hérold, A., *Intercalated Layered Materials*, vol. 6, *Crystallo-Chemistry of Carbon Intercalation Compounds*, Ed. F. Lévy, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1979).
- 49) Molenda, J., Bak, T., Merzek, J. *Electrical and Electrochemical Properties of Niobium Disulphide*, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **156** (1996).
- 50) van Maaren, M. H., Schaeffer, G. M., *Phys. Lett. 24A*, **12** (1967).
- 51) Chianelli, R. R., Scanlon, J. C., Rao, B. M., *J. Electrochem. Soc.* (1978).
- 52) Mabbot, G. A., *J. Chem. Education*, **60**, 9 (1983).
- 53) Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods – Fundaments and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1980).
- 54) Kissinger, P. T., Heineman, W. R., *J. Chem. Education* **60**, 9 (1983).
- 55) Delahay, P., *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, Inc., New York (1966).
- 56) Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2^a. ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Menlo Park, California (1978).

- 57) Wisniewski, C., *Caracterização de Filmes de Cobalto Eletrodepositados sobre Silício Tipo-P*, tese de mestrado, UFPR, (1995).
- 58) Maclachlan Jr., D., *X-ray Crystal Structure*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1957).
- 59) von Heimendahl, M., *Electron Microscopy of Materials – An Introduction*, Academic Press, New York (1980).
- 60) Nazri, G., Muller, R. H., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 6 (1985).
- 61) Paulus, W., Katzke, H., Schöllhorn, R., *J. Solid St. Chem.*, **95** (1991).
- 62) Adad, L. B., *Investigação Sistemática do Processo Eletroquímico de Intercalação de Cátions Hidratados Derivados de Aminas na Matriz Lamelar 2H-NbS₂*, Dissertação de Mestrado, UFPR, (1999).

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

✓ Intercalação eletroquímica "in-situ" com variação de temperatura, para o estudo dos efeitos da temperatura e tamanho do intercalante no processo de intercalação;

✓ estudos da cinética de intercalação;

✓ intercalação "in-situ" de átomos e moléculas não hidratadas;

✓ estudos sistemáticos da formação de superestruturas via microscopia de difração, e determinação das posições ocupadas pelas espécies intercaladas;

✓ desenvolvimento de um modelo estrutural para os cátions que se alojam entre as camadas no NbS_2 .